



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

Kodama et al Q68653
USSN: 10/079,414 Group Art Unit: 1752
Filed: February 22, 2002
Mark Boland 202-293-7060
6 of 6

RECEIVED
MAY 23 2002
TC 1700

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2001年 5月25日

出願番号
Application Number:

特願2001-157367

[ST.10/C]:

[JP2001-157367]

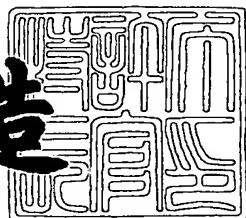
出願人
Applicant(s):

富士写真フィルム株式会社

2002年 3月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3022484

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-36868-1

【提出日】 平成13年 5月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/039

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 児玉 邦彦

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 佐藤 健一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001- 48783

【出願日】 平成13年 2月23日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する酸発生剤、

(B) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂、

(C) 塩基性化合物、及び

(D) フッ素及び／又はシリコン系界面活性剤

を含有し、且つ(A)酸発生剤が、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物を少なくとも1種及び芳香環を有さないスルホニウム塩を少なくとも1種含有する混合物であることを特徴とするポジ型感光性組成物。

【請求項2】 (E) 構造中に水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を含有する請求項1に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項3】 (C) 塩基性化合物が、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造及びオニウムカルボキシレート構造、アニリン構造から選ばれる構造を有する化合物を少なくとも1種含有する請求項1又は2に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項4】 更に(F)酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有し、分子量3000以下の溶解阻止低分子化合物を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトファブリケーション工程に使用されるポジ型感光性組成物に関するものである。さらに詳しくは250nm以下の遠紫外線等を露光光源とする場合に好適なポジ型感光性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0003】

KrFエキシマレーザーを露光光源とする場合には、主として248nm領域での吸収の小さい、ポリ(ヒドロキシスチレン)を基本骨格とする樹脂を主成分に使用するため、高感度、高解像度で、且つ良好なパターンを形成し、従来のナフトキノンジアジド／ノボラック樹脂系に比べて良好な系となっている。

【0004】

しかしながら、更なる短波長の光源、例えばArFエキシマレーザー(193nm)を露光光源として使用する場合は、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm領域に大きな吸収を示すため、上記化学増幅系でも十分ではなかった。

また、193nm波長領域に吸収の小さいポリマーとして、ポリ(メタ)アクリレートの利用がJ. Vac. Sci. Technol., B9, 3357(1991)に記載されているが、このポリマーは一般に半導体製造工程で行われるドライエッチングに対する耐性が、芳香族基を有する従来のフェノール樹脂に比べ低いという問題があった。

【0005】

特開2000-292917号公報には特定のスルホニウム塩(アニオンの炭素数1~15)とトリアリールスルホニウム塩との混合酸発生剤、特開2000-275845号公報には炭素数4~8のパーフロロアルカンスルホン酸のトリフェニルスルホニウム塩と2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレートとの組合せ、EP1041442A号には特定のスルホニウム塩(アニオンの炭素数1~8)と炭素数4~8のパーフロロアルカンスルホン酸のトリフェニルスルホニウム塩又はヨードニウム塩との混合酸発生剤が記載されている。

【0006】

また、更なるパターンの微細化に対応するために、変形照明法や位相シフトマ

スクを用いるのが一般的であり、ラインアンドスペースパターンには輪帶照明、コンタクトホールにはハーフトーン位相シフトマスクが多く使用されている。

輪帶照明を用いた際の高解像力であり、デフォーカスラチチュードが広いことが望まれていた。デフォーカスラティチュードが広いとは、焦点ずれに伴うラインの幅の変動が小さいことを言う。

ハーフトーン位相シフトマスクを用いた場合、僅かな透過光によりパターン部が溶解してしまうサイドロープの問題があり、この解決が望まれていた。

また、KrFエキシマレーザーレジストで用いられるP-ヒドロキシスチレン系樹脂は、酸発生剤、特にオニウム塩のようなイオン性化合物と相互作用し、酸発生剤の溶解性を向上させるが、脂環炭化水素構造を有する樹脂は、疎水性が非常に高いためにオニウム塩のようなイオン性化合物との相互作用が起こり難いために酸発生剤の溶解性が低くなり、レジスト溶液を経時保存すると、パーティクルが発生し易いという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、輪帶照明を用いた際にデフォーカスラチチュードが広く、ハーフトーン位相シフトマスクを用いてパターン形成した際にサイドロープが発生し難いポジ型感光性組成物、また、加えて経時保存時にパーティクルが発生し難いポジ型感光性組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記構成のポジ型感光性組成物であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

【0009】

- (1) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する酸発生剤、
- (B) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂、
- (C) 塩基性化合物、及び
- (D) フッ素及び／又はシリコン系界面活性剤

を含有し、且つ（A）酸発生剤が、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物を少なくとも1種及び芳香環を有さないスルホニウム塩を少なくとも1種含有する混合物であることを特徴とするポジ型感光性組成物。

（2）（E）構造中に水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を含有する（1）に記載のポジ型感光性組成物。

（3）（C）塩基性化合物が、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、アニリン構造から選ばれる構造を有する化合物を少なくとも1種含有する（1）又は（2）に記載のポジ型感光性組成物。

（4）更に（F）酸の作用により分解してアルカリ現像液中の溶解性を増大させる基を有し、分子量3000以下の溶解阻止低分子化合物を含有することを特徴とする（1）～（3）のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【0010】

【発明の実施の形態】

《（A）酸発生剤》

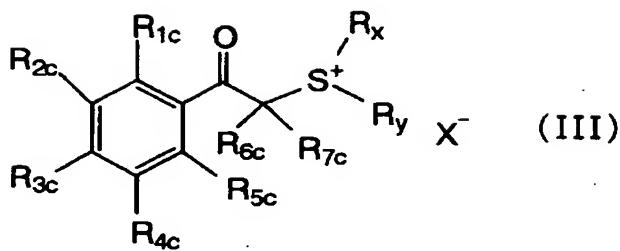
本発明に用いられる酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物を少なくとも1種及び芳香環を有さないスルホニウム塩を少なくとも1種を含有する混合物（以下、（A）成分又は酸発生剤ともいう）である。

【0011】

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物とは、例えば、以下の一般式（III）で表される化合物を挙げることができる。

【0012】

【化1】



【0013】

R_{1c}～R_{5c}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。

R_{6c}及びR_{7c}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。

R_x及びR_yは、各々独立に、アルキル基、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、アリル基、又はビニル基を表す。

R_{1c}～R_{7c}中のいずれか2つ以上、及びR_xとR_yは、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。

X⁻は、スルホン酸、カルボン酸、又はスルホニルイミドのアニオンを表す。

【0014】

R_{1c}～R_{5c}としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1～10のアルキル基、好ましくは、炭素数1～5の直鎖及び分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基）、炭素数3～8の環状アルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）を挙げることができる。

R_{1c}～R_{5c}としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1～10のアルコキシ基、好ましくは、炭素数1～5の直鎖及び分岐アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基）、炭素数3～8の環状アルコキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基）を挙げることができる。

好ましくは $R_{1c} \sim R_{5c}$ のうちいずれかが直鎖、分岐、環状アルキル基、又は直鎖、分岐、環状アルコキシ基であり、更に好ましくは R_{1c} から R_{5c} の炭素数の和が 2 ～ 15 である。これにより、より溶剤溶解性が向上し、保存時にパーティクルの発生が抑制される。

【0015】

R_{6c} 及び R_{7c} としてアルキル基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。アリール基としては、例えば、炭素数 6 ～ 14 のアリール基（例えば、フェニル基）を挙げることができる。

R_x 及び R_y としてのアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。

2-オキソアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基の 2 位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基と同様のものを挙げることができる。

R_x 及び R_y が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

【0016】

式(III)の化合物は、環を形成することにより立体構造が固定され、光分解能が向上する。 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 中のいずれか 2 つが結合して環構造を形成する場合については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ のいずれか 1 つと R_{6c} 及び R_{7c} のいずれか 1 つが結合して単結合または連結基となり、環を形成する場合が好ましく、特に R_{5c} と R_{6c} 又は R_{7c} が結合して単結合または連結基となり環を形成する場合が好ましい。

連結基としては、置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアルケニレン基、-O-、-S-、-CO-、-CONR-（R は水素原子、アルキル基、アシル基である）、及びこれらを 2 つ以上組み合わせてなる基を挙げることができ、更に、置換基を有していてもよい、アルキレン基、酸素原子を含むアルキレン基、硫黄原子を含むアルキレン基が好ましい。置換基としては、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ～ 5）、アリール基（好ましくは炭素数 6 ～ 10、例えばフェニル基）、アシル基（例えば、炭素数 2 ～ 11）などを挙

げることができる。

また、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}-$ のように5～7員環を形成する連結基が好ましく、エチレン基、 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}-$ などのように6員環を形成する連結基が特に好ましい。6員環を形成することによりカルボニル平面とC-S+シグマ結合がより垂直に近くなり、軌道相互作用により光分解能が向上する。

また、 $\text{R}_{1c} \sim \text{R}_{7c}$ 及び R_x と R_y のいずれかの位置で、単結合または連結基を介して結合し、式 (III) の構造を2つ以上有する化合物であってもよい。

【0017】

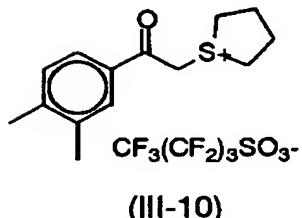
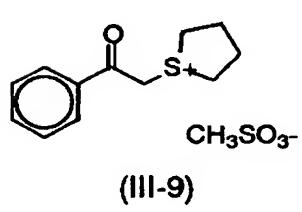
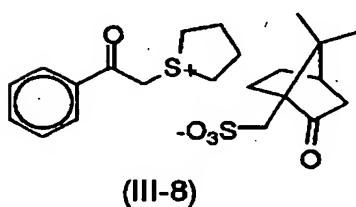
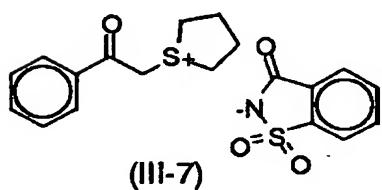
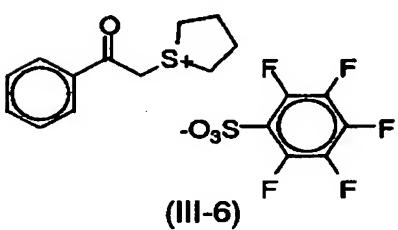
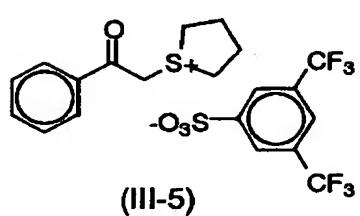
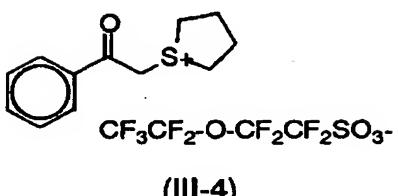
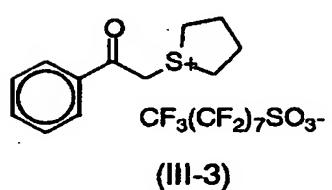
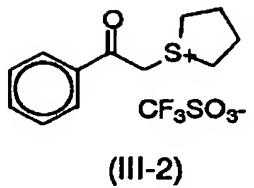
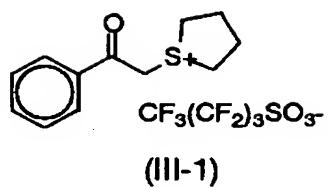
X^- は、好ましくはスルホン酸アニオンであり、より好ましくは1位がフッ素原子によって置換されたアルカンスルホン酸アニオン、又は電子吸引性基で置換されたベンゼンスルホン酸である。アルカンスルホン酸アニオンのアルカン部分は、アルコキシ基（例えば炭素数1～8）、パーフルオロアルコキシ基（例えば炭素数1～8）等の置換基で置換されていてもよい。また、電子吸引性基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシロキシ基、アシル基等を挙げることができる。

X^- は、さらに好ましくは炭素数1～8のパーフロロアルカンスルホン酸アニオンであり、特に好ましくはパーフロロオクタンスルホン酸アニオン、最も好ましくはパーフロロブタンスルホン酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオンである。これら用いることにより酸分解性基の分解速度が向上し、感度が優れ、また発生酸の拡散性が制御され解像力が向上する。

以下に、本発明で使用できるフェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

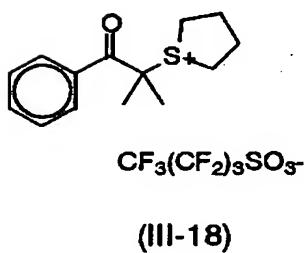
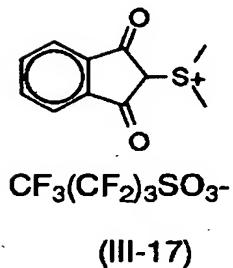
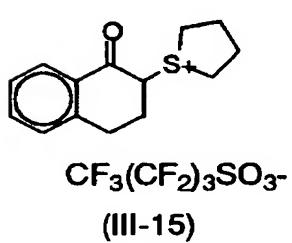
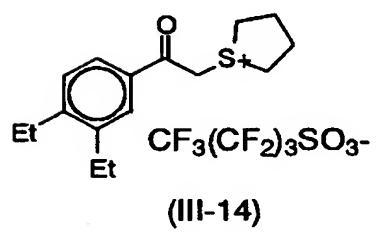
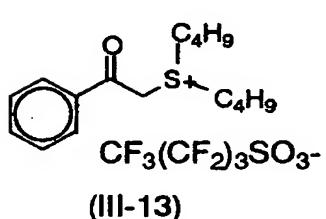
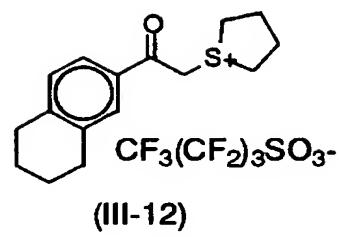
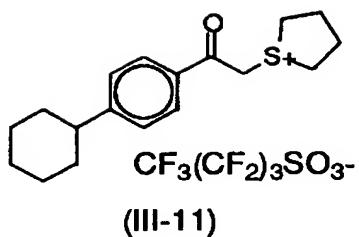
【0018】

〔化2〕



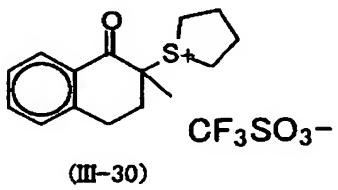
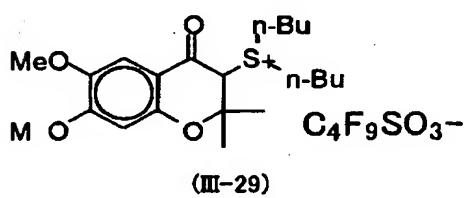
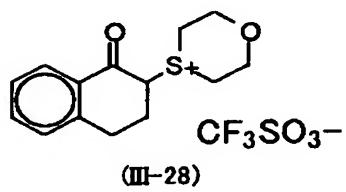
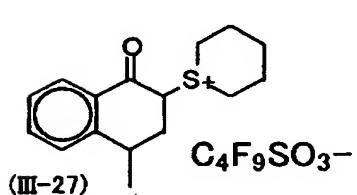
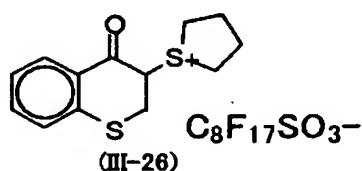
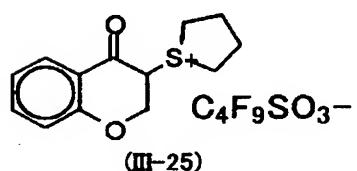
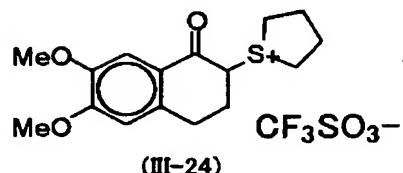
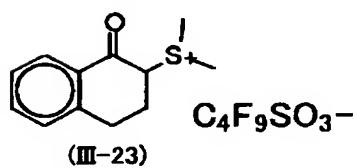
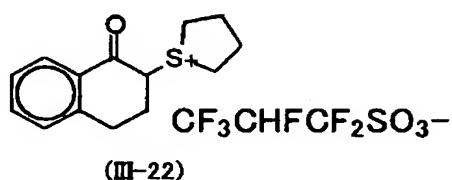
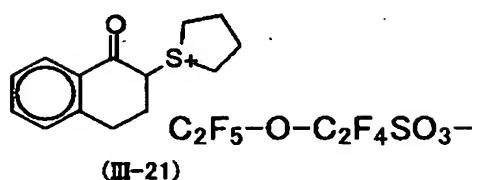
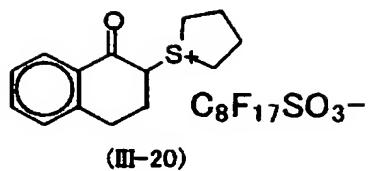
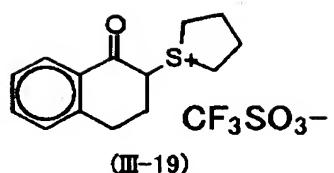
[0019]

【化3】



【0020】

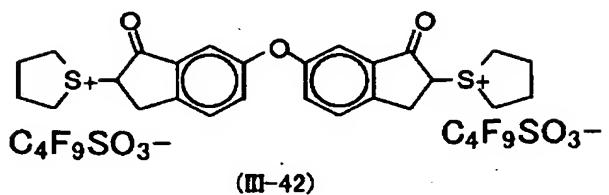
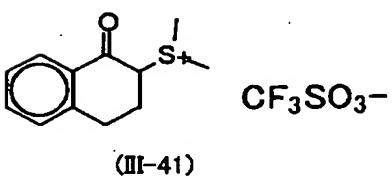
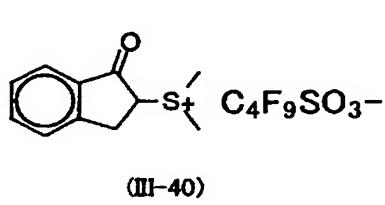
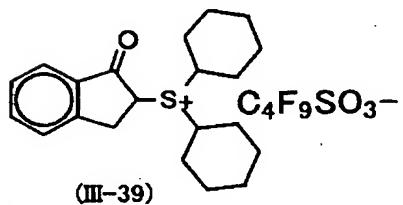
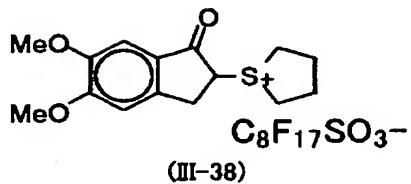
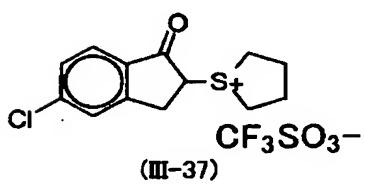
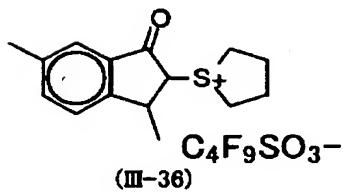
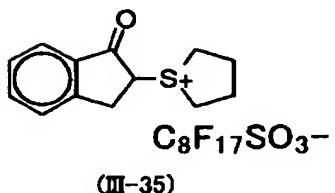
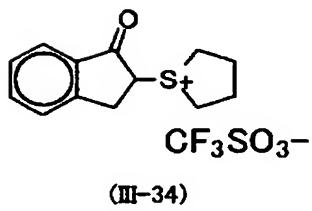
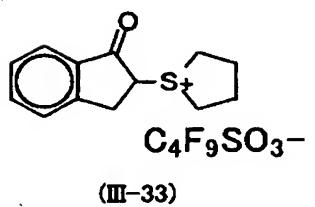
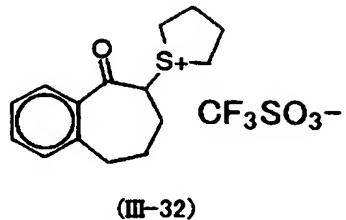
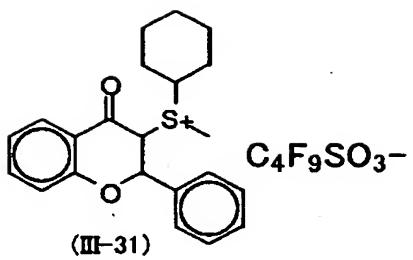
【化 4】



[0 0 2 1]

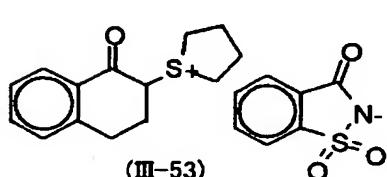
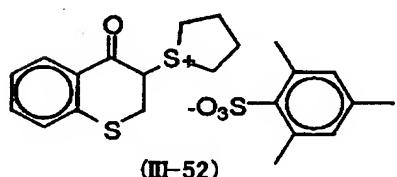
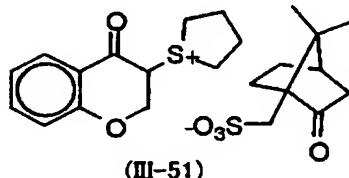
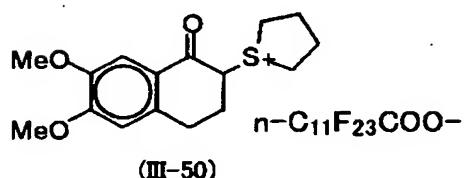
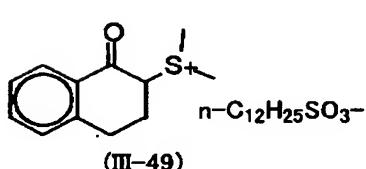
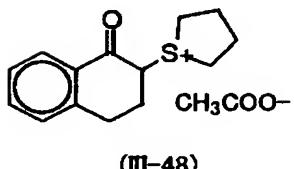
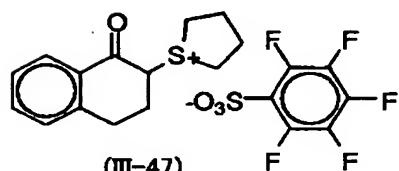
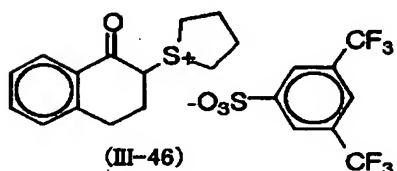
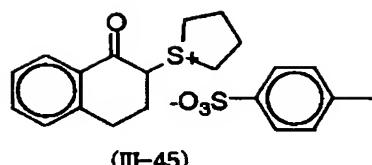
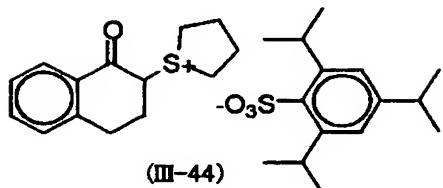
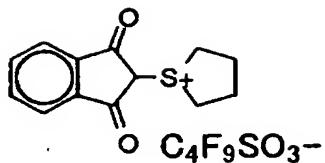
特2001-157367

【化5】



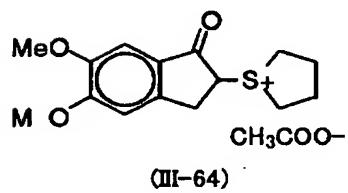
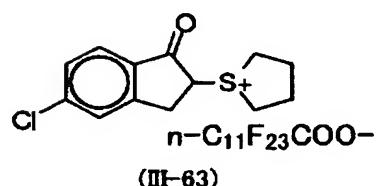
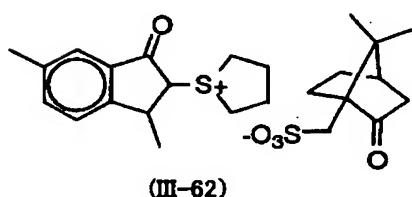
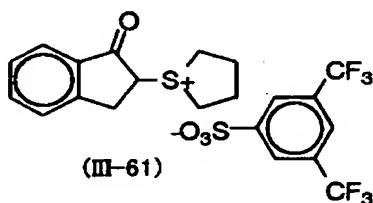
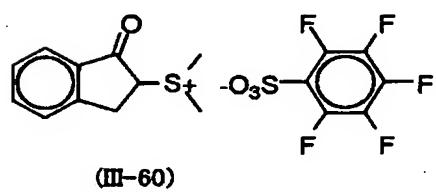
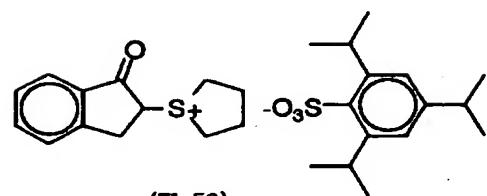
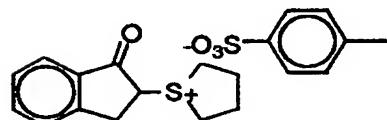
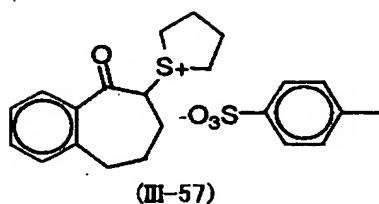
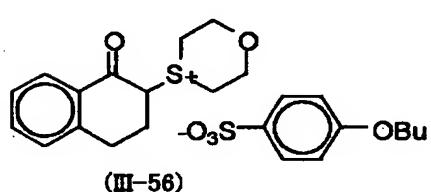
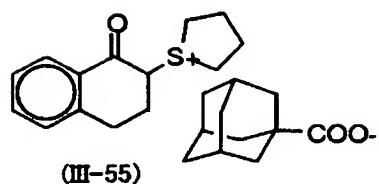
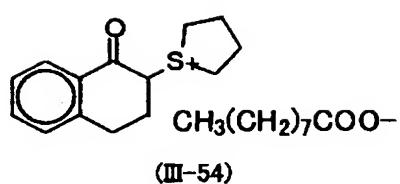
【0022】

【化6】



【0023】

【化7】

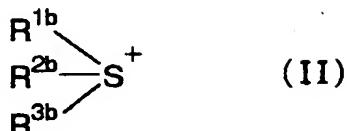


【0024】

芳香環を有さないスルホニウム塩とは、次式 (II) で表されるスルホニウムをカチオンとする塩である。

【0025】

【化8】



【0026】

式中、 $R^{1b} \sim R^{3b}$ は、各々独立に、芳香環を含有しない有機基を表す。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。

$R^{1b} \sim R^{3b}$ としての芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭素数 1 ~ 30、好ましくは炭素数 1 ~ 20 である。

$R^{1b} \sim R^{3b}$ は、各々独立に、好ましくはアルキル基、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、アリル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖、分岐、環状 2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、最も好ましくは直鎖、分岐 2-オキソアルキル基である。

$R^{1b} \sim R^{3b}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数 3 ~ 10 の環状アルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基）を挙げることができる。

$R^{1b} \sim R^{3b}$ としての 2-オキソアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、上記のアルキル基の 2 位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

$R^{1b} \sim R^{3b}$ としてのアルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）を挙げることができる。

$R^{1b} \sim R^{3b}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば炭素数 1 ~ 5）、水酸基

、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

$R^{1b} \sim R^{3b}$ のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。 $R^{1b} \sim R^{3b}$ の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。

光反応性の観点から、 $R^{1b} \sim R^{3b}$ のうちいずれか1つが炭素-炭素2重結合、あるいは炭素-酸素2重結合を有する基が好ましい。

芳香環を有さないスルホニウム塩のアニオンとしては、スルホン酸アニオンであり、好ましくは1位がフッ素原子によって置換されたアルカンスルホン酸アニオン、電子吸引性基で置換されたベンゼンスルホン酸であり、さらに好ましくは炭素数1～8のパーフロロアルカンスルホン酸アニオンであり、最も好ましくはパーフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオンである。これら用いることにより酸分解性基の分解速度が向上し、感度が優れ、また発生酸の拡散性が制御され解像力が向上する。

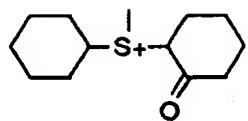
尚、電子吸引性基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシロキシ基、アシル基等を挙げることができる。

一般式(II)で表される化合物の $R^{1b} \sim R^{3b}$ の少なくともひとつが、一般式(II)で表される他の化合物の $R^{1b} \sim R^{3b}$ の少なくともひとつと結合する構造をとってもよい。

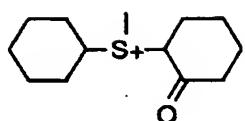
以下に、本発明で使用できる芳香環を有さないスルホニウム塩の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0027】

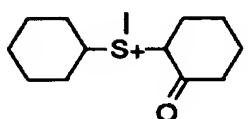
【化9】

 CF_3SO_3^-

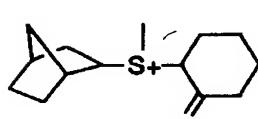
(II-1)

 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$

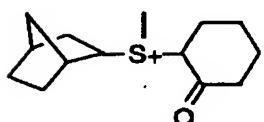
(II-2)

 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$

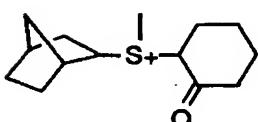
(II-3)

 CF_3SO_3^-

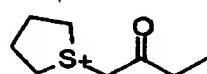
(II-4)

 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$

(II-5)

 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$

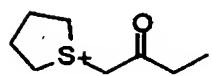
(II-6)

 CF_3SO_3^-

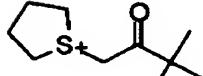
(II-7)

 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$

(II-8)

 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$

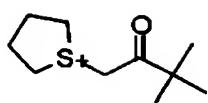
(II-9)

 CF_3SO_3^-

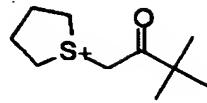
(II-10)

【0028】

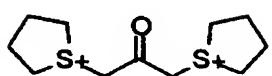
【化10】



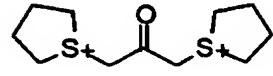
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(II-11)



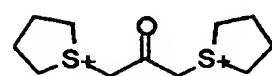
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(II-12)



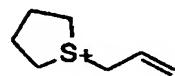
2 CF_3SO_3^-
(II-13)



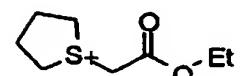
2 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(II-14)



2 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(II-15)



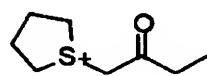
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(II-16)



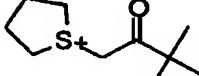
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(II-17)



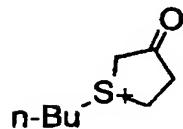
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(II-18)



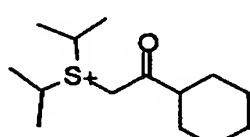
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-O-}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$
(II-19)



$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-O-}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$
(II-20)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(II-21)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(II-22)

【0029】

本発明の組成物は、上記の芳香環を有さないスルホニウム塩とフェナシルスルホニウム塩を含有するが、以下の条件を満足することが好ましい。

(1) 芳香環を有さないスルホニウム塩を組成物中の全固形分に対して2重量%以上、好ましくは2.5~15重量%、更に好ましくは3~12重量%含有するか、

(2) フェナシルスルホニウム塩を組成物中の全固形分に対して1重量%以上、好ましくは2~12重量%、更に好ましくは3~8重量%含有するか、または、

(3) 2種の酸発生剤の総添加量が組成物中の全固形分に対して3重量%以上、好ましくは4.5~20重量%、更に好ましくは6~15重量%含有する。

(1) から(3)の条件を1つ以上満たしていることが好ましく、更に好ましくは(1)から(3)の条件を2つ以上、最も好ましくは(1)から(3)の条件全て満たしていることが好ましい。これらの条件のいずれも満たしていないと酸発生量が少なくなってしまい感度が低下する傾向にある。

【0030】

(A) 成分以外の併用しうる酸発生化合物

本発明においては、混合物としての成分(A)以外に、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物を併用してもよい。

本発明の成分(A)と併用しうる光酸発生剤の使用量は、モル比(成分(a)/その他の酸発生剤)で、通常100/0~20/80、好ましくは100/0~40/60、更に好ましくは100/0~50/50である。

そのような併用可能な光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0031】

たとえば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化合物、オニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を

発生する化合物、ジスルホン化合物を挙げることができる。

[0 0 3 2]

また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

[0 0 3 3]

さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

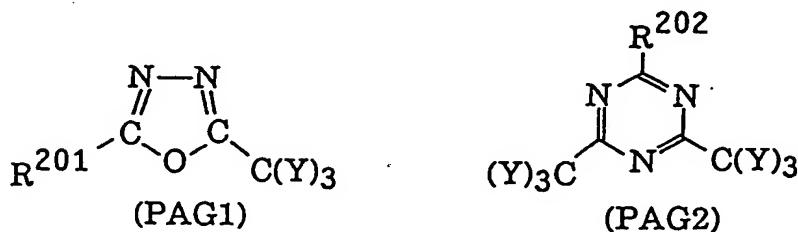
[0 0 3 4]

上記併用可能な活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (PAG1) で表されるオキサゾール誘導体又は一般式 (PAG2) で表される S-トリアジン誘導体。

[0035]

【化 1 1】



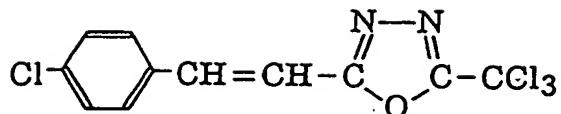
[0036]

式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)_3$ をしめす。 Y は塩素原子又は臭素原子を示す。

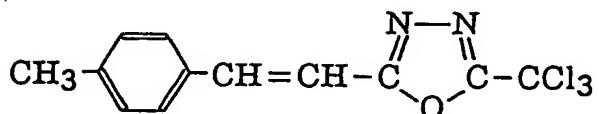
具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0037】

【化12】



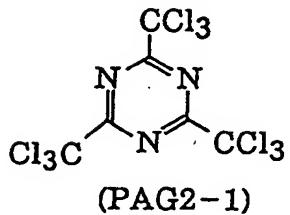
(PAG1-1)



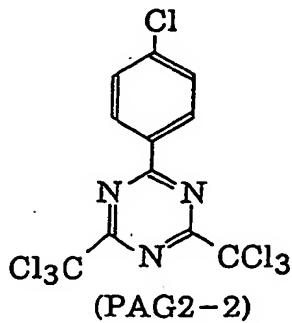
(PAG1-2)

【0038】

【化13】



(PAG2-1)



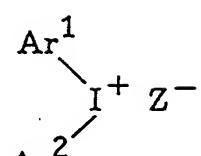
(PAG2-2)

【0039】

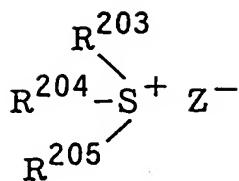
(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0040】

【化14】



(PAG3)



(PAG4)

【0041】

ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒロドキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

【0042】

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。

好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒロドキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル基である。

【0043】

Z^- は対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0044】

また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つ及び Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合

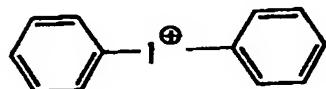
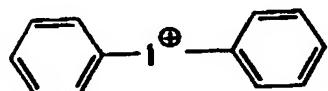
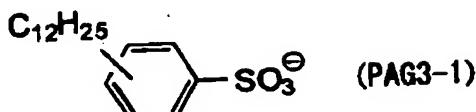
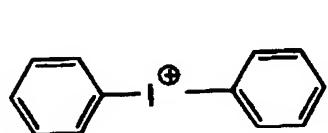
又は置換基を介して結合してもよい。

【0045】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

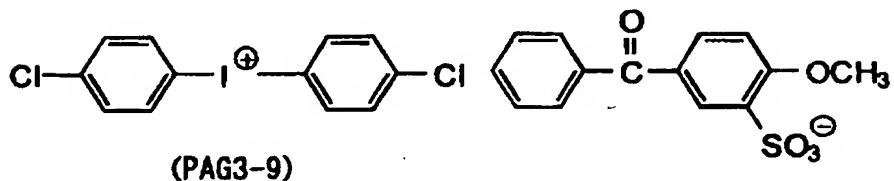
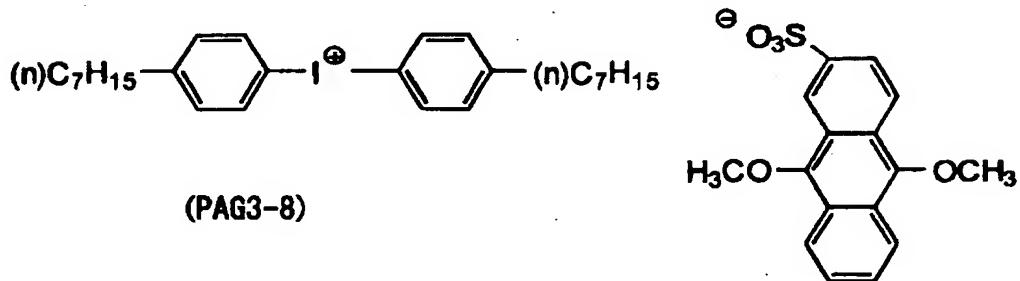
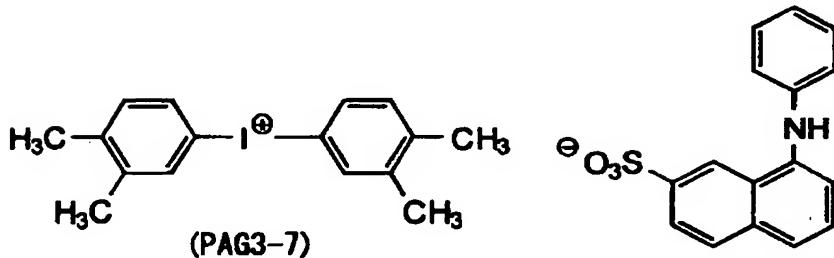
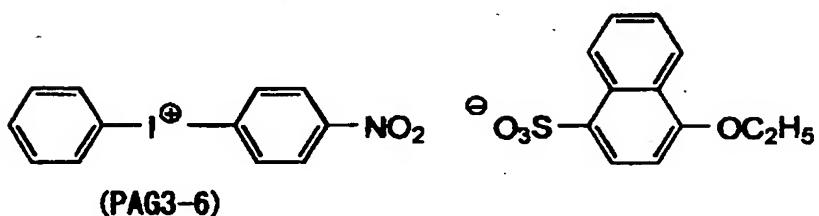
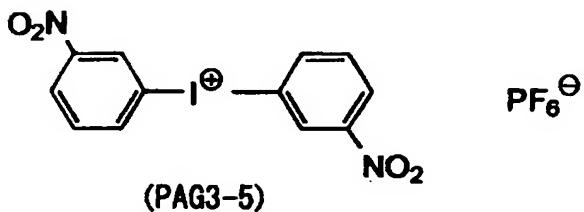
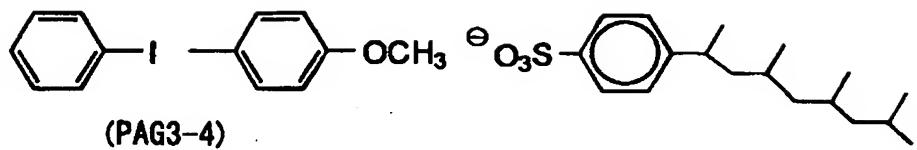
【0046】

【化15】



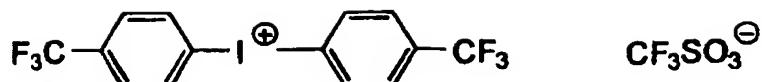
【0047】

【化16】

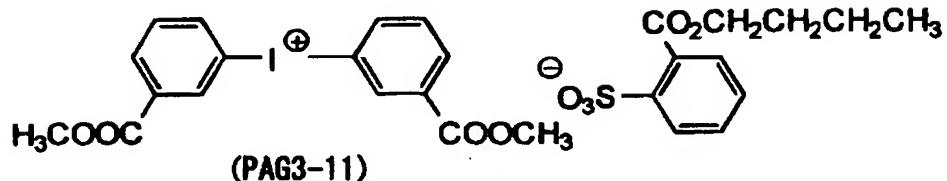


【0048】

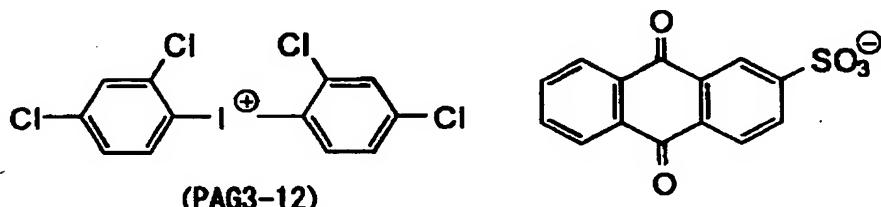
【化17】



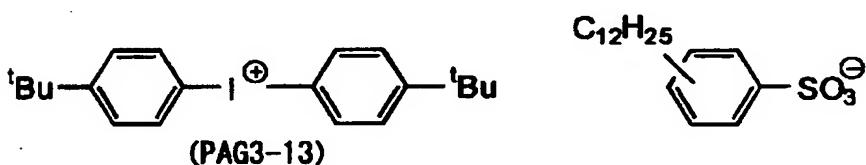
(PAG3-10)



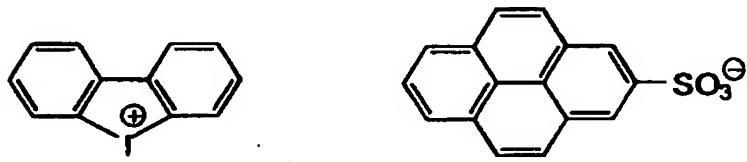
(PAG3-11)



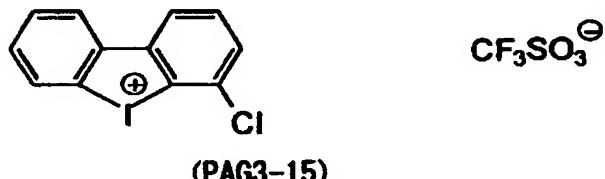
(PAG3-12)



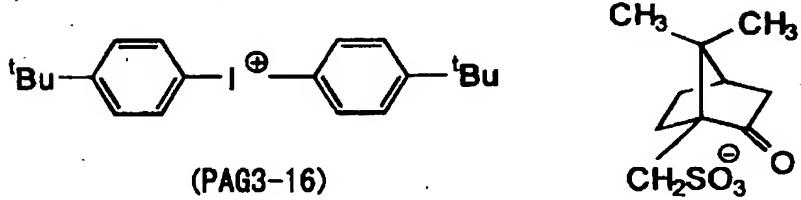
(PAG3-13)



(PAG3-14)



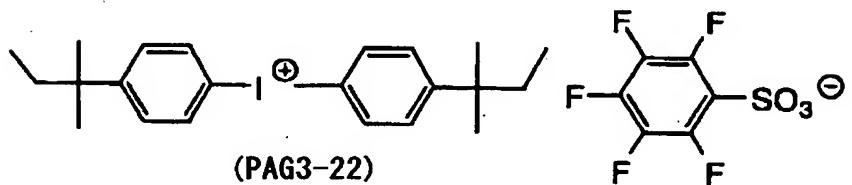
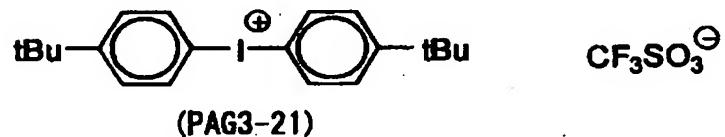
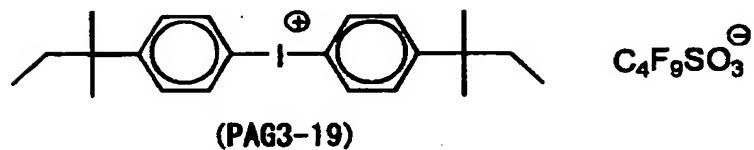
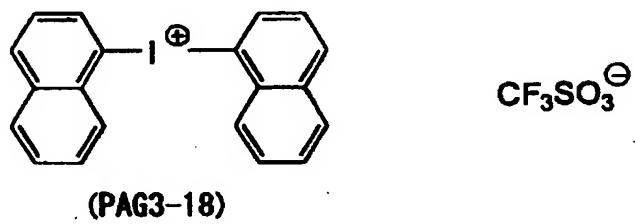
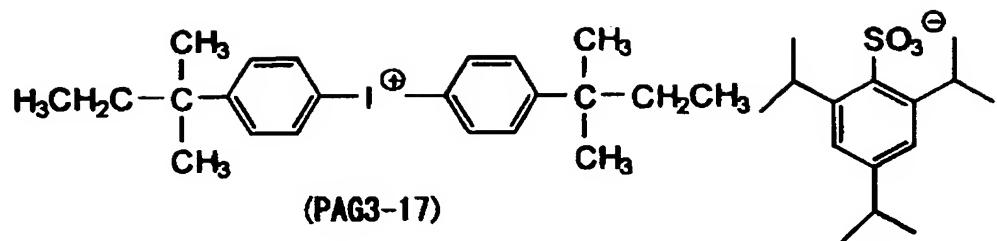
(PAG3-15)



(PAG3-16)

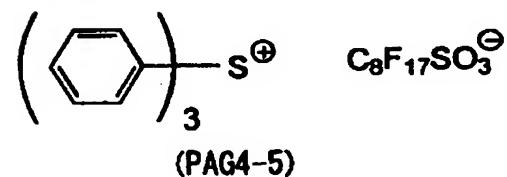
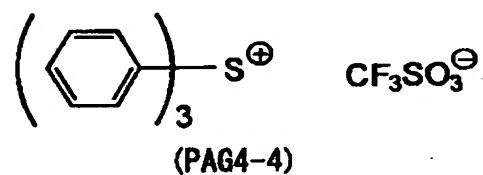
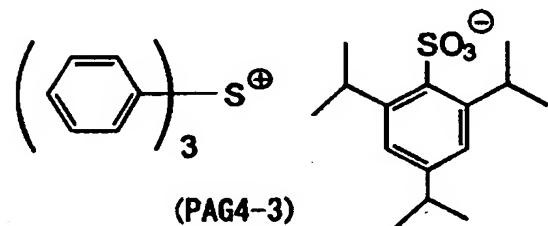
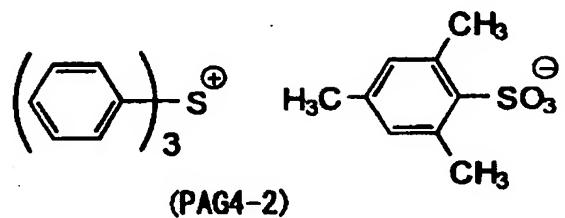
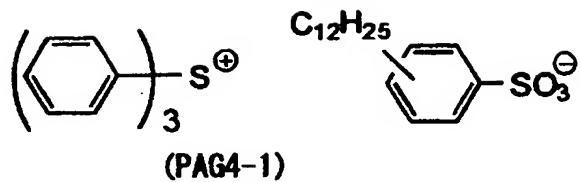
【0049】

【化18】



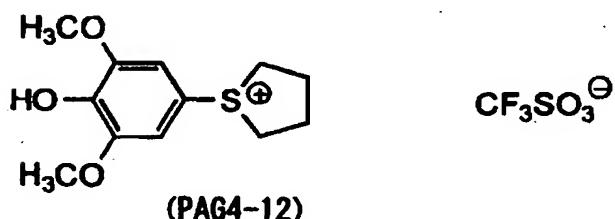
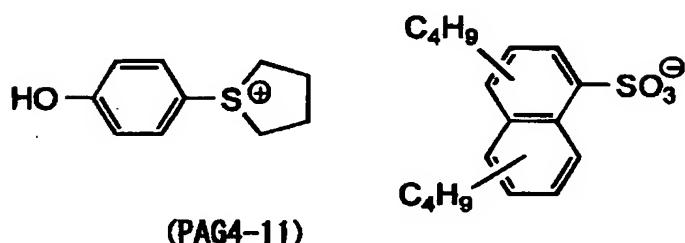
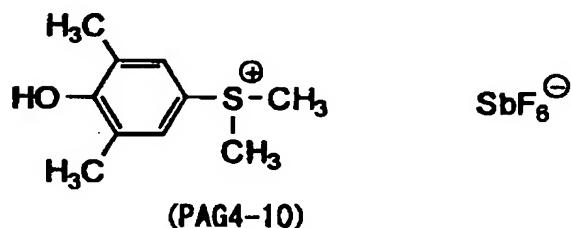
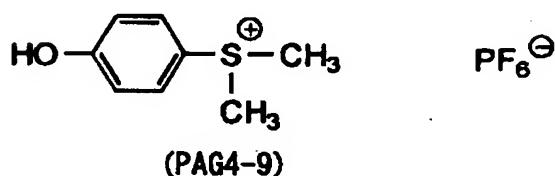
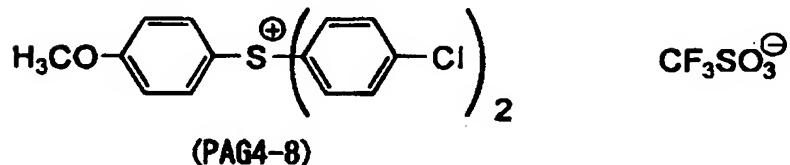
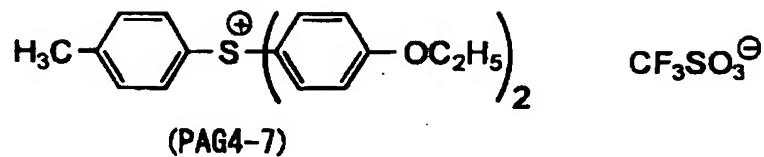
【0050】

【化19】



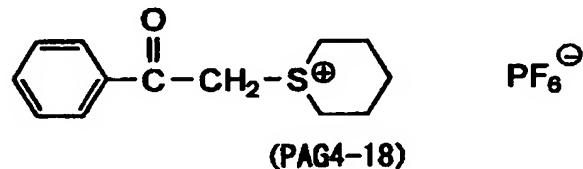
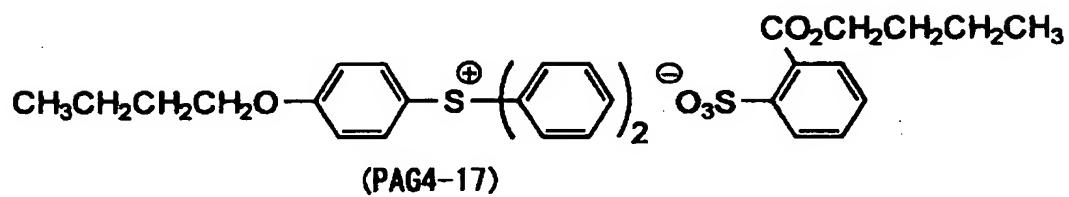
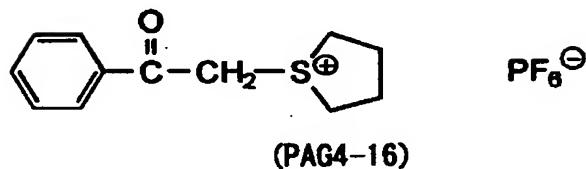
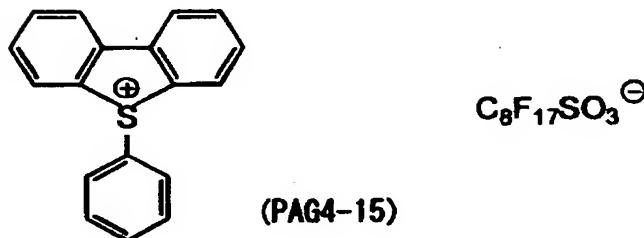
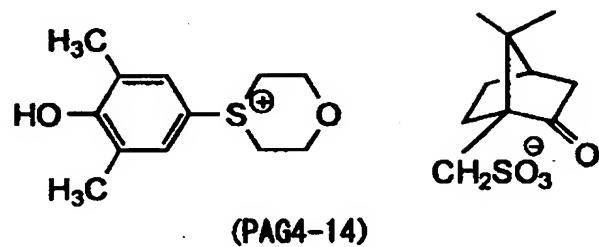
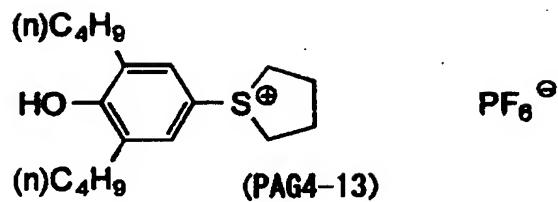
【0051】

【化20】



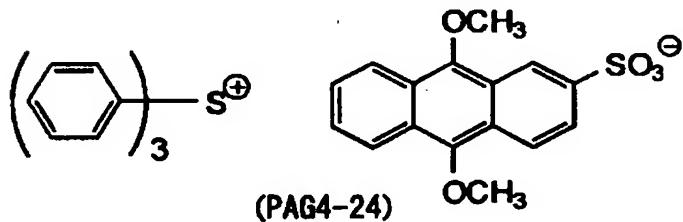
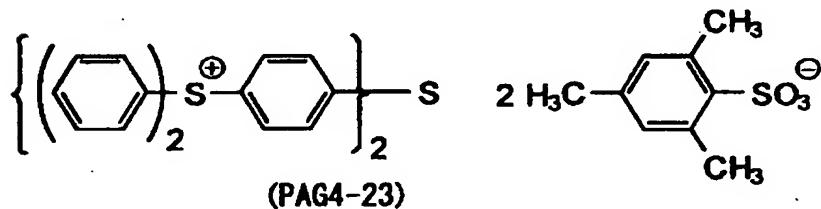
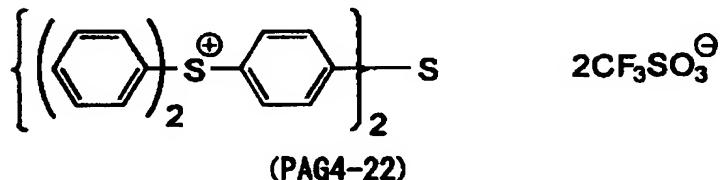
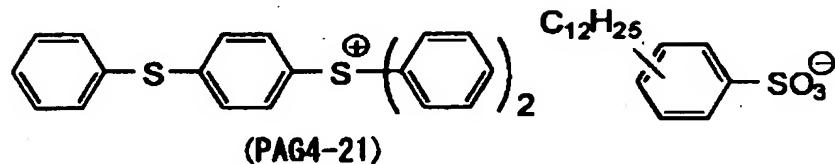
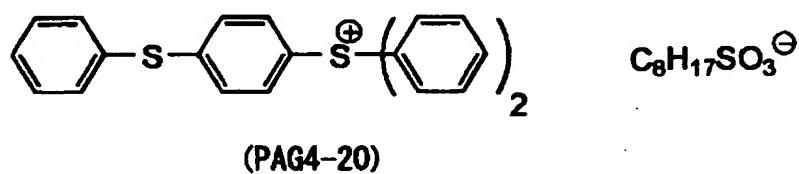
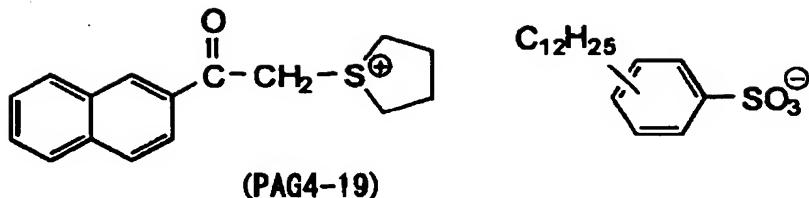
【0052】

【化21】



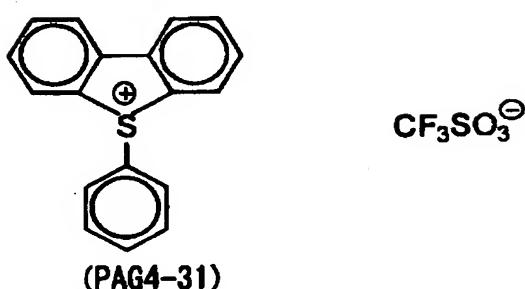
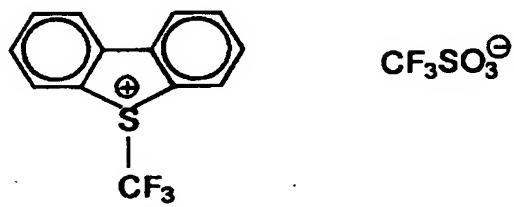
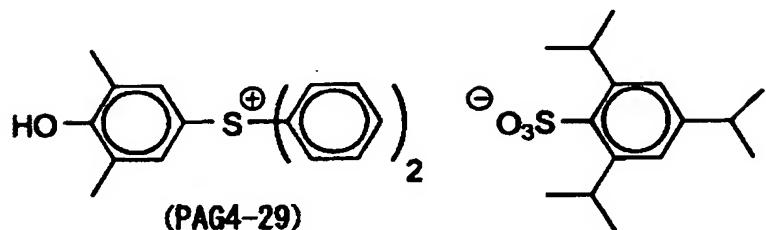
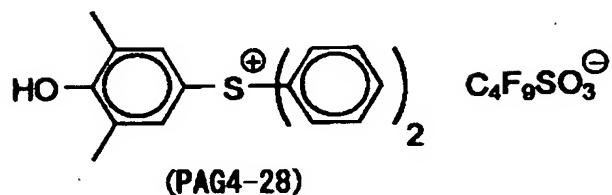
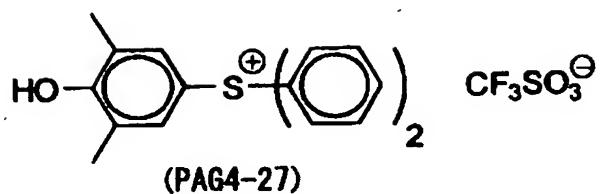
【0053】

【化22】



【0054】

【化23】

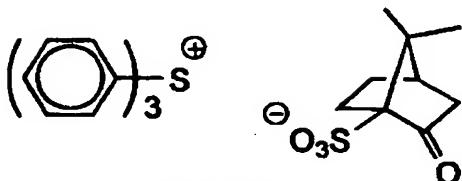


【0055】

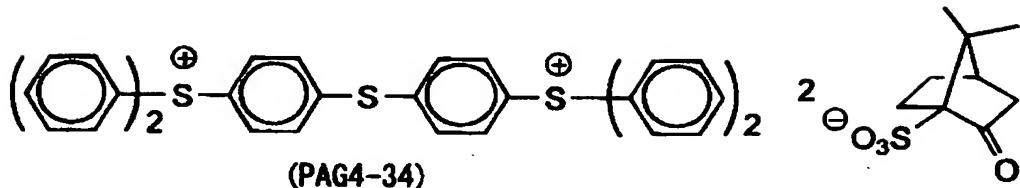
【化24】



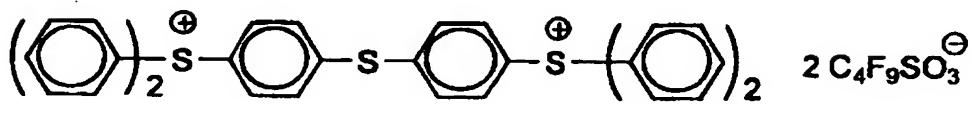
(PAG4-32)



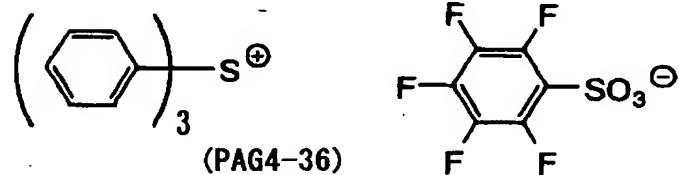
(PAG4-33)



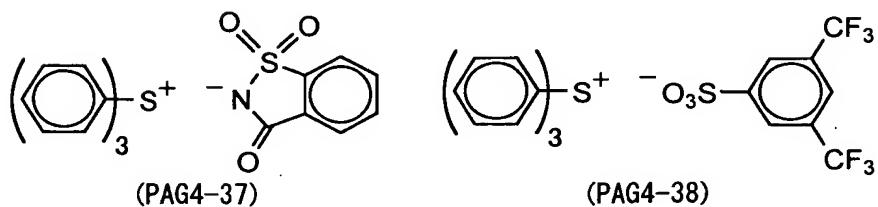
(PAG4-34)



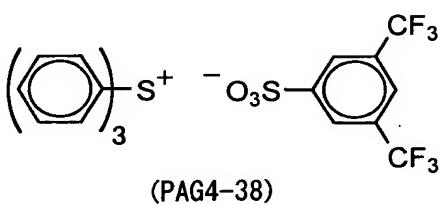
(PAG4-35)



(PAG4-36)



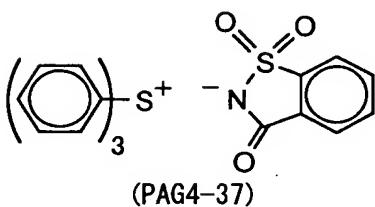
(PAG4-37)



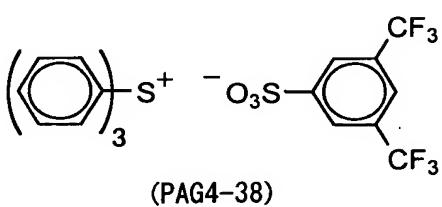
(PAG4-38)

【0056】

【化25】



(PAG4-37)



(PAG4-38)

【0057】

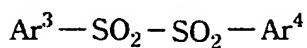
一般式（PAG3）、（PAG4）で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0058】

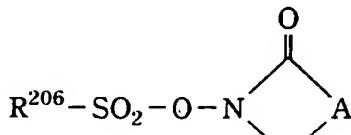
（3）下記一般式（PAG5）で表されるジスルホン誘導体又は一般式（PAG6）で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0059】

【化26】



(PAG5)



(PAG6)

【0060】

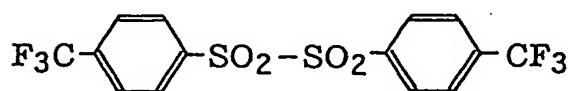
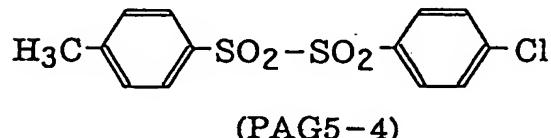
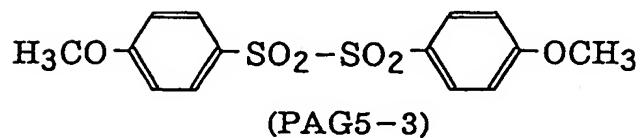
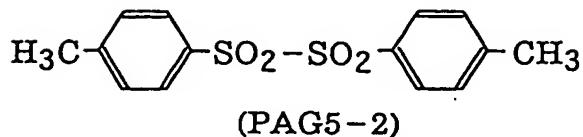
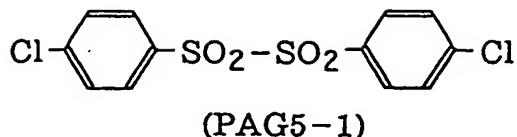
式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。

R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

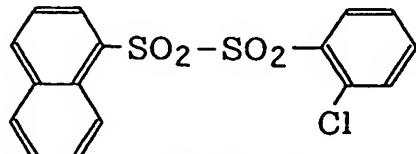
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0061】

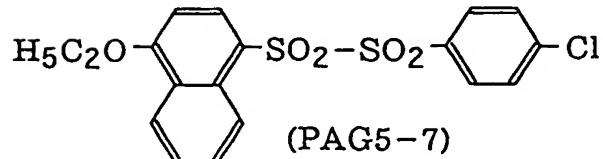
【化27】



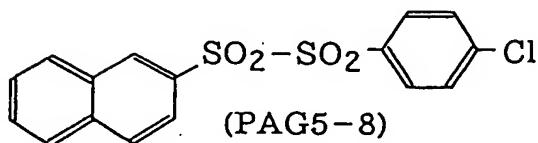
(PAG5-5)



(PAG5-6)



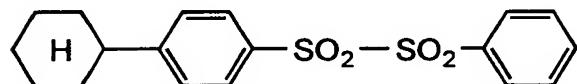
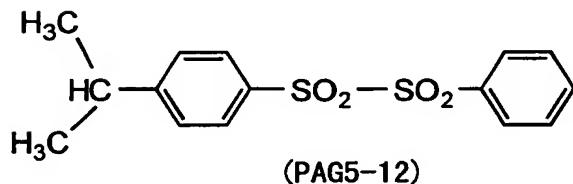
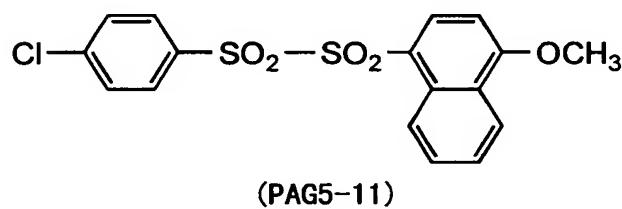
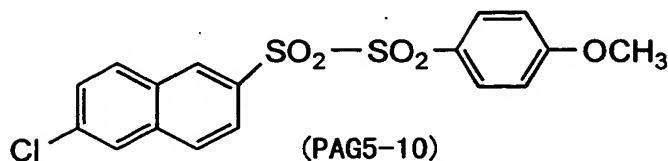
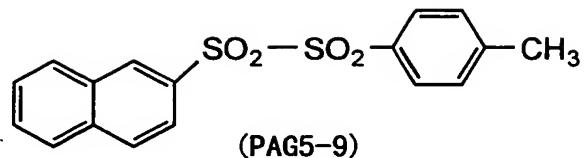
(PAG5-7)



(PAG5-8)

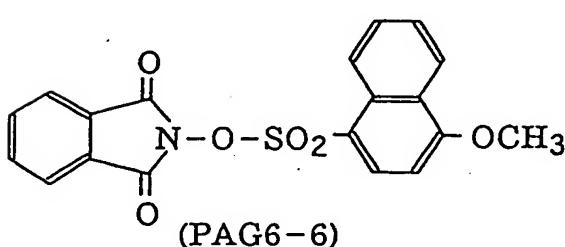
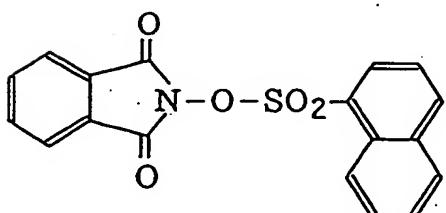
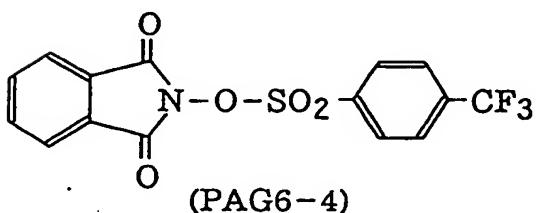
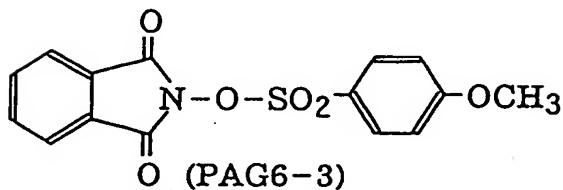
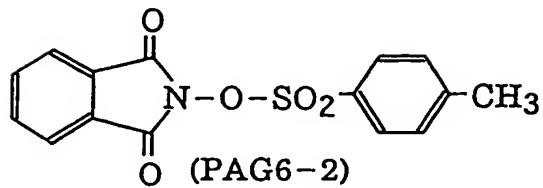
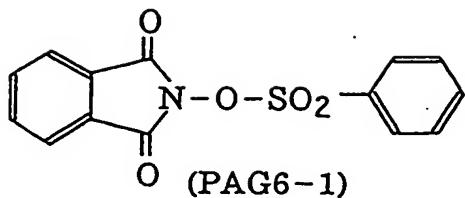
【0062】

【化28】



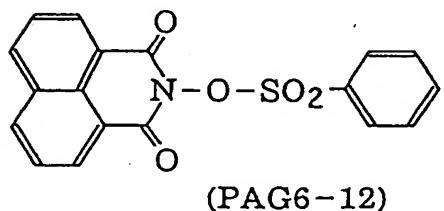
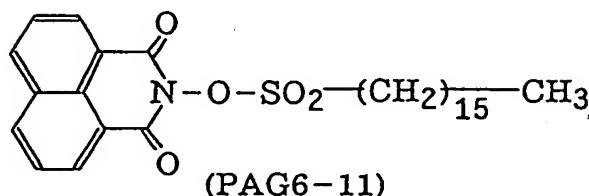
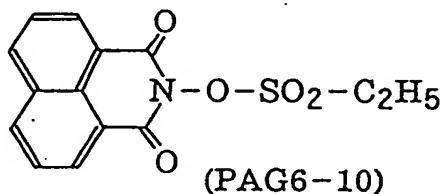
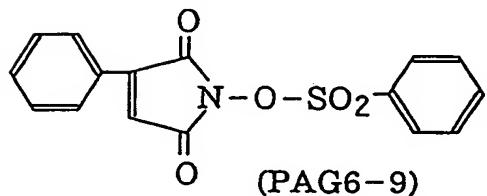
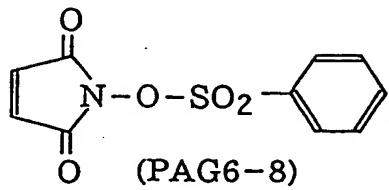
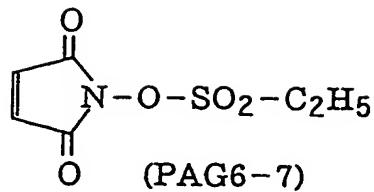
【0063】

【化29】



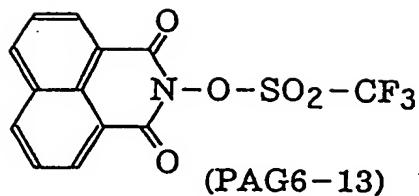
【0064】

【化30】



【0065】

【化31】

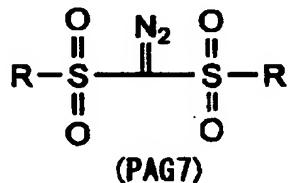


【0066】

(4) 下記一般式 (PAG7) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【0067】

【化32】



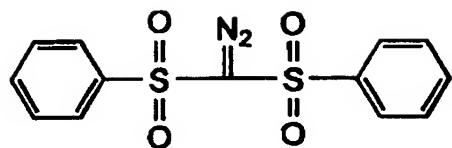
【0068】

ここでRは、直鎖状、分岐状又は環状アルキル基、あるいは置換していくてもよいアリール基を表す。

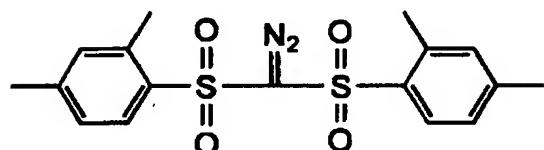
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0069】

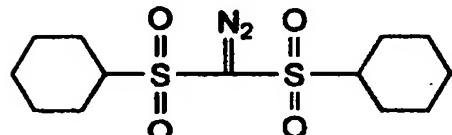
【化33】



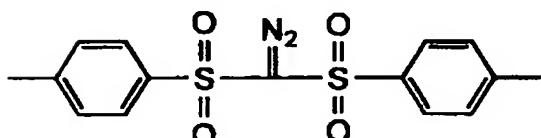
(PAG7-1)



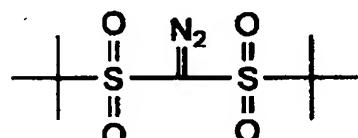
(PAG7-2)



(PAG7-3)



(PAG7-4)



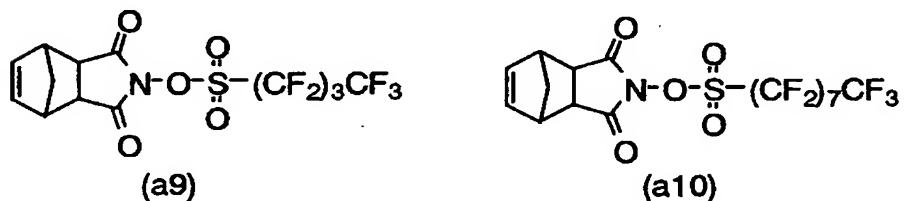
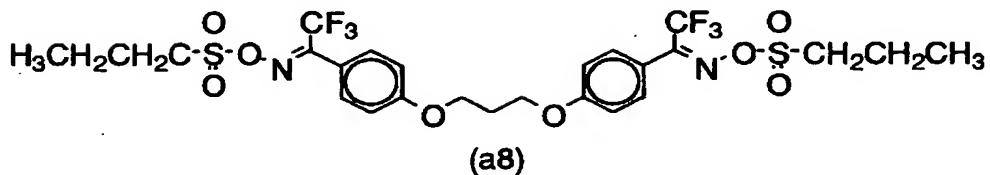
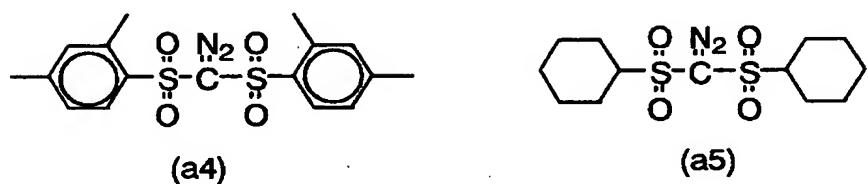
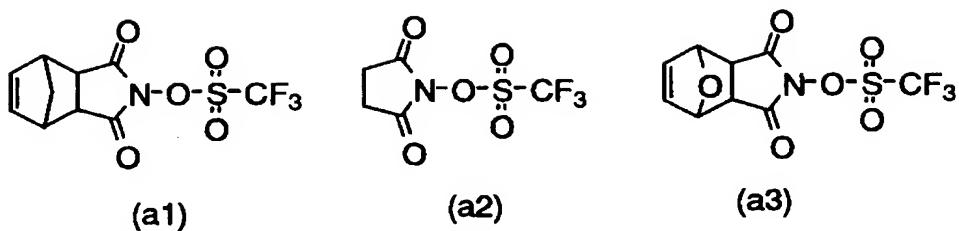
(PAG7-5)

【0070】

本発明における、特に好ましい併用酸発生剤としては、次のものを挙げることができる。

【0071】

【化34】



【0072】

«(B) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂（
 「酸分解性樹脂」ともいう）»

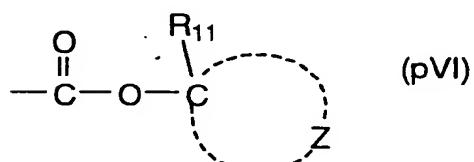
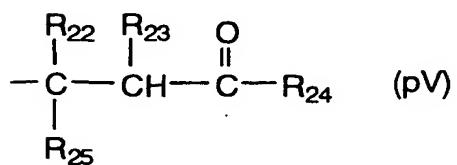
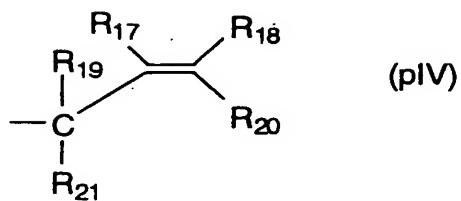
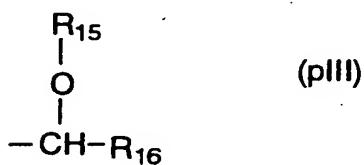
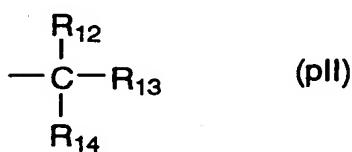
【0073】

本発明の(B)酸分解性樹脂としては、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂であれば、

何れでもよいが、一般式 (p I) ~一般式 (p VI) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び一般式 (II-AB) で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも 1 種を含有する樹脂であることが好ましい。

【0074】

【化35】



【0075】

(式中、R₁₁は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-

ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

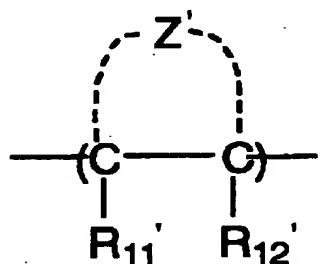
$R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つ、もしくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

$R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成してもよい。)

【0076】

【化36】



(II-AB)

【0077】

式 (II-AB) 中：

R_{11}' 、 R_{12}' は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有してもよいアルキル基を表す。

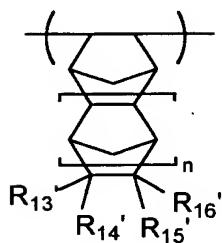
Z' は、結合した2つの炭素原子 ($C - C$) を含み、置換基を有してもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【0078】

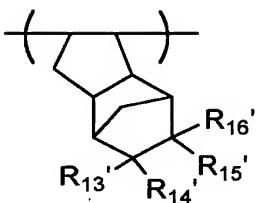
また、上記一般式 (II-AB) は、下記一般式 (II-A) 又は一般式 (II-B) であることが更に好ましい。

【0079】

【化37】



(II-A)



(II-B)

【0080】

式 (II-A)、(II-B) 中：

$R_{13}' \sim R_{16}'$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-COO$ H、 $-COOR_5$ 、酸の作用により分解する基、 $-C(=O)-X-A'-R_{17}'$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。

ここで、 R_5 は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は下記の $-Y$ 基を表す。

X は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NH_2$ 又は $-NH_2NH-$ を表す。

A' は単結合又は2価の連結基を表す。

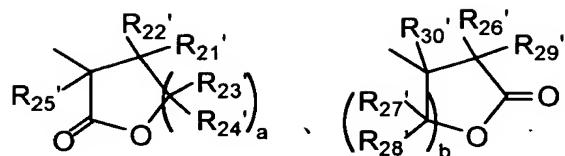
また、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。 n は0又は1を表す。

R_{17}' は、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、 $-CN$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-CO-NH-R_6$ 、 $-CO-NH-SO_2-R_6$ 又は下記の $-Y$ 基を表す。

R_6 は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。
 $-Y$ 基：

【0081】

【化38】



【0082】

(-Y基中、R_{21'}～R_{30'}は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。a, bは1又は2を表す。)

【0083】

一般式(pI)～(pVI)において、R₁₂～R₂₅におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。

また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

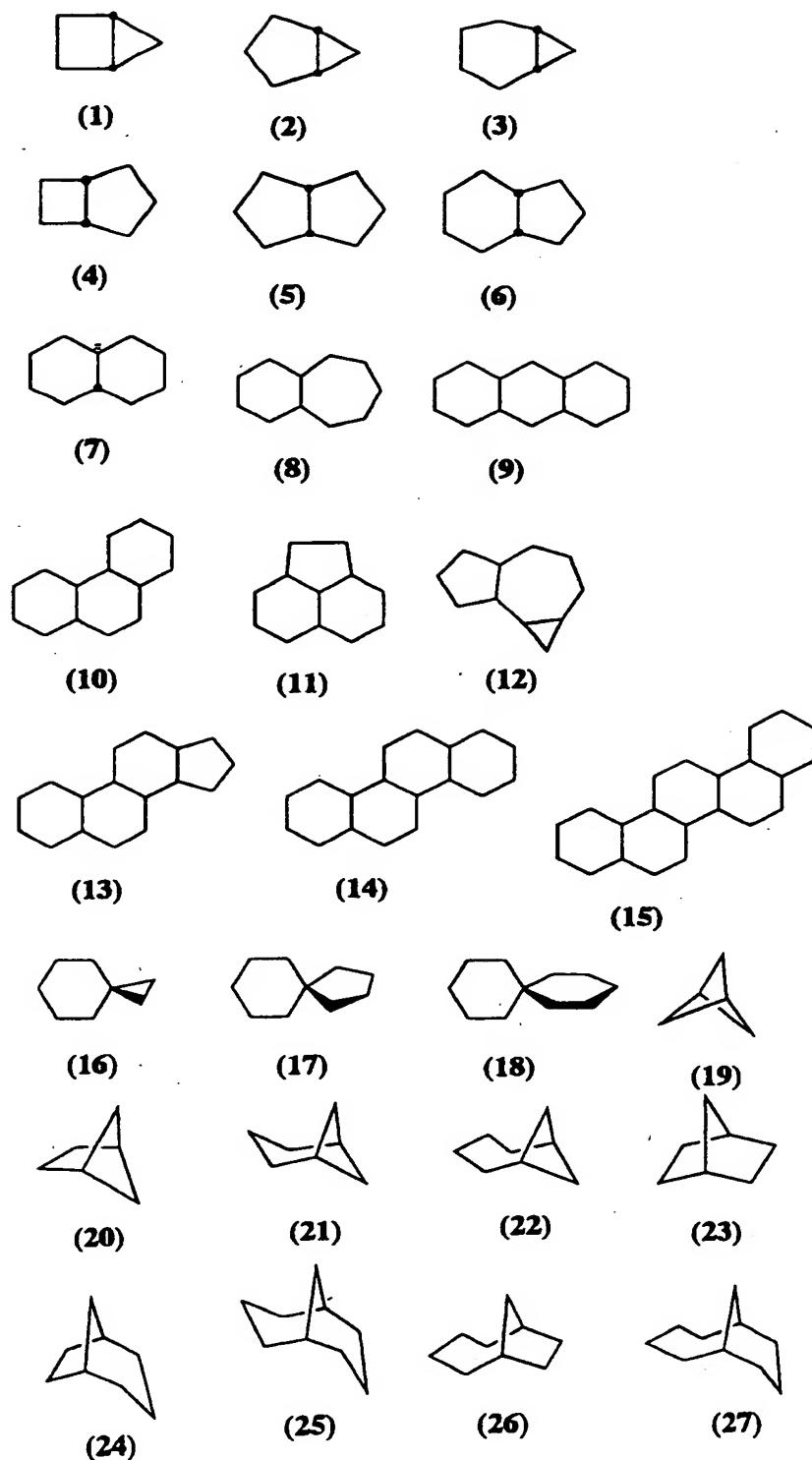
【0084】

R₁₁～R₂₅における脂環式炭化水素基あるいは乙と炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

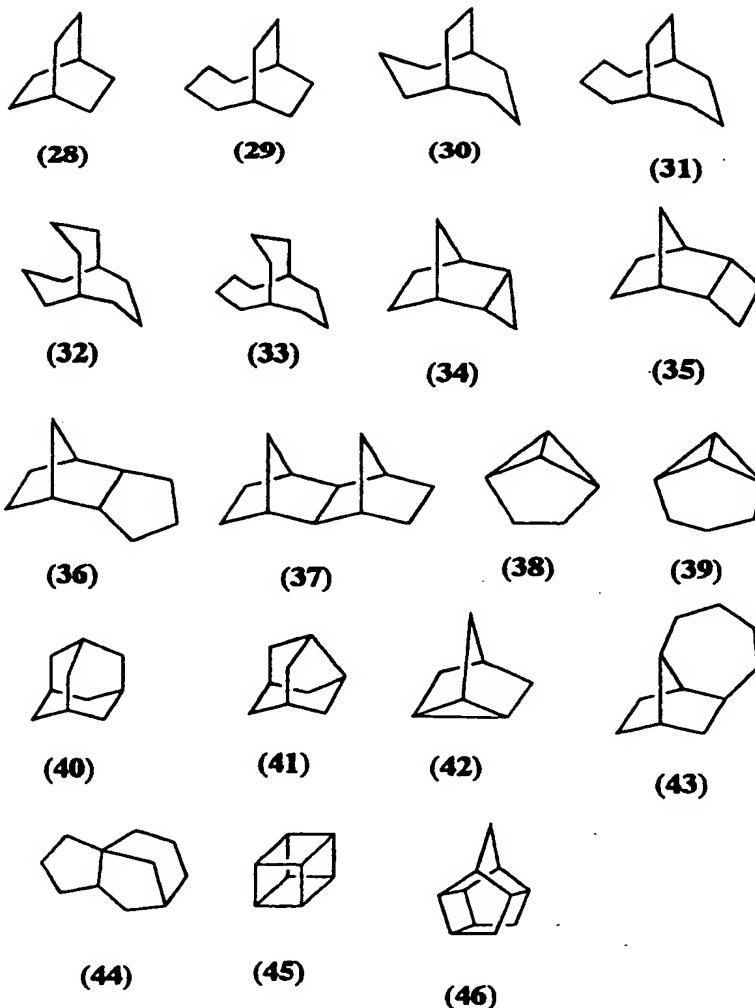
【0085】

【化39】



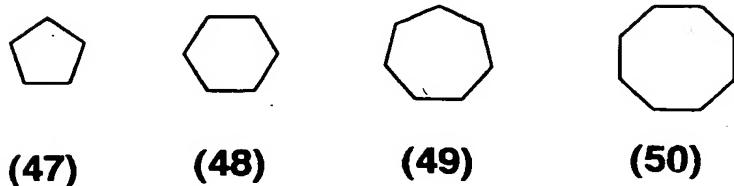
【0086】

【化 4 0】



【0 0 8 7】

【化 4 1】



【0 0 8 8】

本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチ

ル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

【0089】

これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。

【0090】

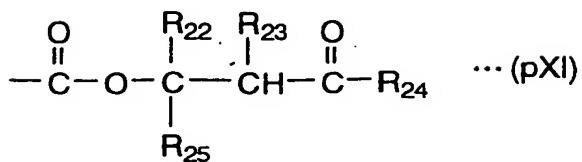
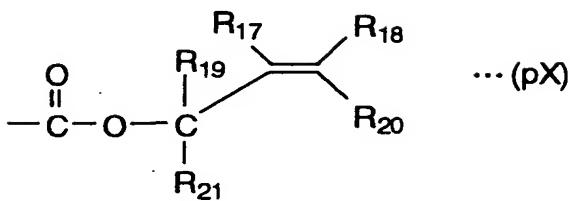
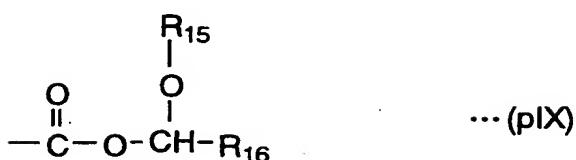
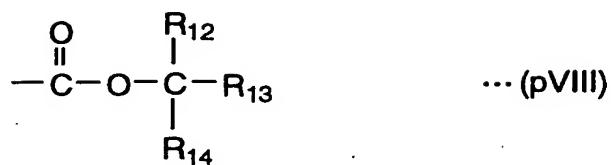
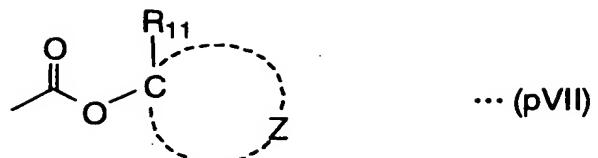
上記樹脂における一般式(p I)～(p V I)で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。

具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。

上記樹脂における一般式(p I)～(p V I)で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式(p V I I)～(p X I)で表される基が挙げられる。

【0091】

【化42】



【0092】

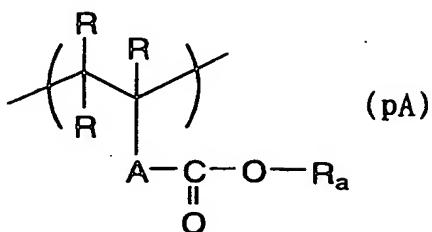
ここで、 $R_{11} \sim R_{25}$ ならびに Z は、それぞれ前記定義に同じである。

上記樹脂において、一般式 (p I) ~ (p V I) で示される構造で保護された

アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式（p A）で示される繰り返し単位が好ましい。

【0093】

【化43】



【0094】

ここで、Rは、水素原子、ハロゲン原子又は1～4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のRは、各々同じでも異なっていてもよい。

Aは、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルファンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

R_aは、上記式（p I）～（p VI）のいずれかの基を表す。

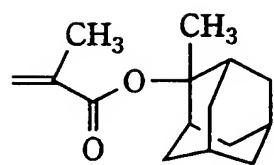
【0095】

以下、一般式（p A）で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

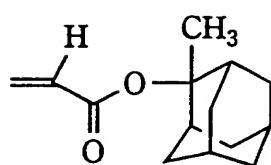
【0096】

【化44】

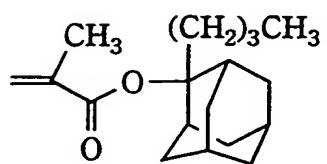
1



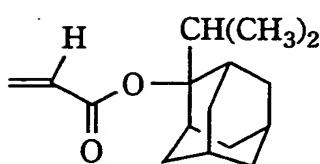
2



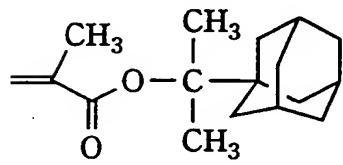
3



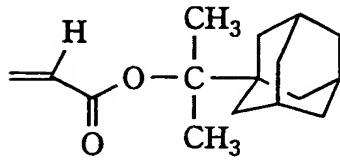
4



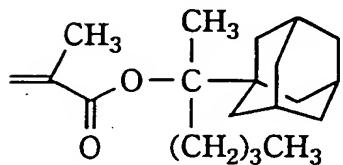
5



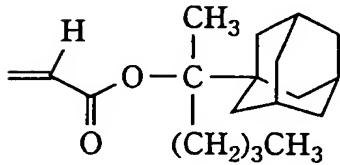
6



7



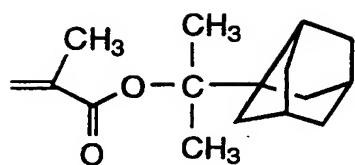
8



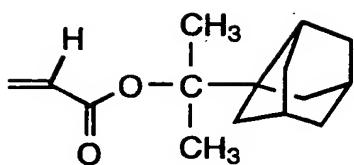
【0097】

【化45】

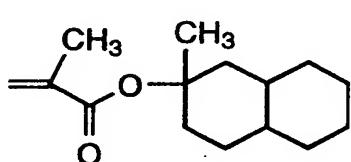
9



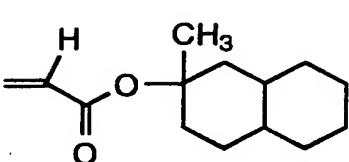
10



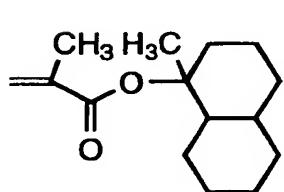
11



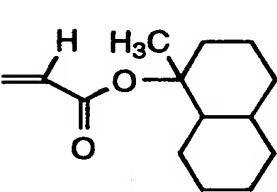
12



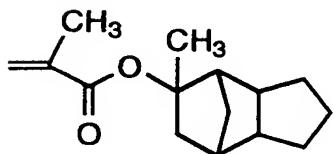
13



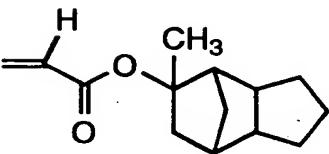
14



15



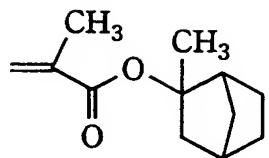
16



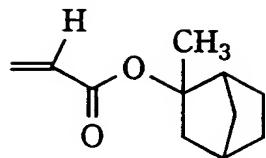
【0098】

【化46】

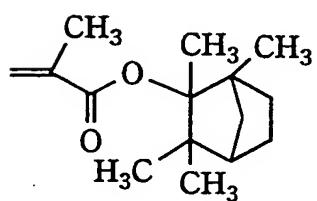
17



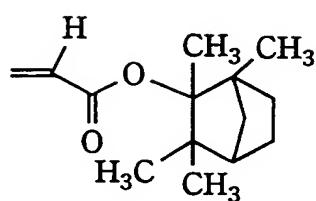
18



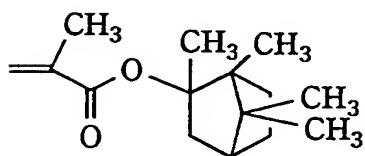
19



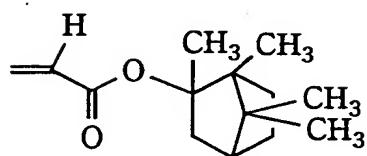
20



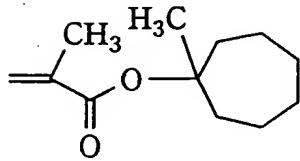
21



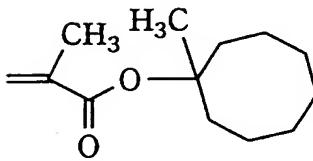
22



23



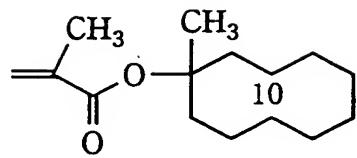
24



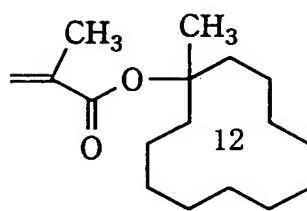
【0099】

【化47】

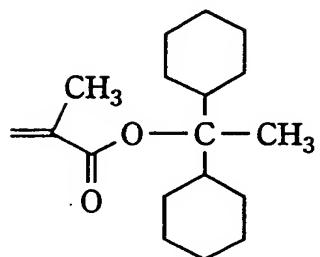
25



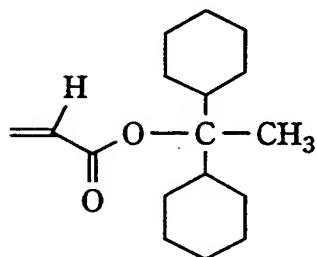
26



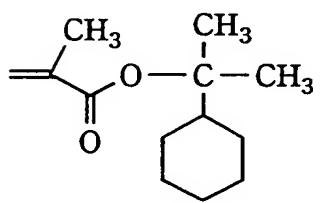
27



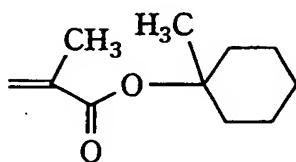
28



29



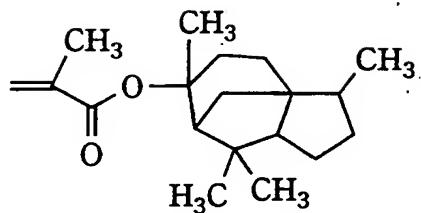
30



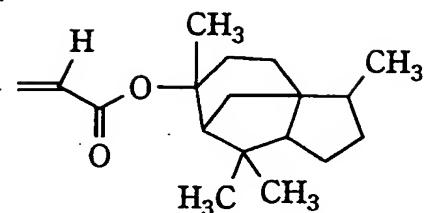
【0100】

【化48】

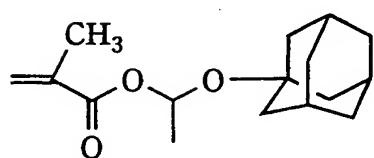
31



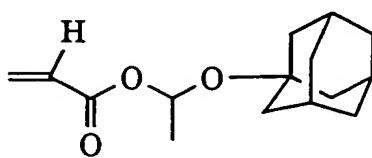
32



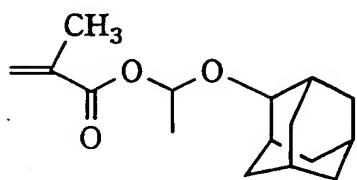
33



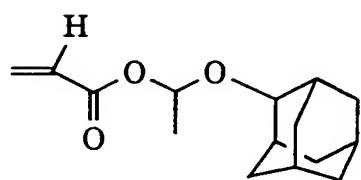
34



35



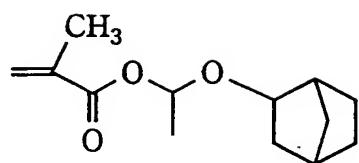
36



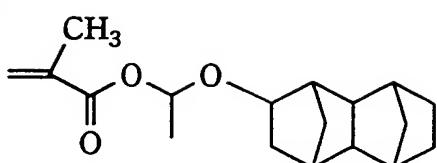
【0101】

【化49】

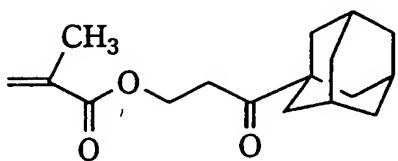
37



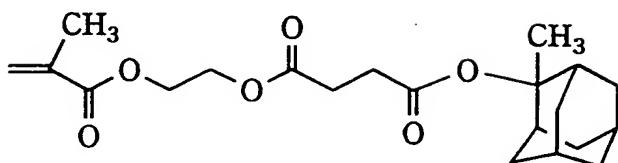
38



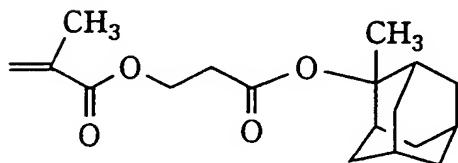
39



40



41



【0102】

上記一般式 (II-AB) において、 R_{11}' 、 R_{12}' は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Z' は、結合した 2 つの炭素原子 ($C - C$) を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【0103】

上記 R_{11}' 、 R_{12}' におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

上記 R_{11}' 、 R_{12}' 、 $R_{21}' \sim R_{30}'$ におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 1

0個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。

【0104】

上記のアルキル基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができ、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

【0105】

上記Z'の脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素の繰り返し単位を樹脂に形成する原子団であり、中でも有橋式の脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する有橋式脂環式構造を形成するための原子団が好ましい。

形成される脂環式炭化水素の骨格としては、下記構造で示すもの等が挙げられる。

【0106】

【化 50】



(1)



(2)



(3)



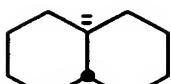
(4)



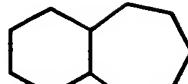
(5)



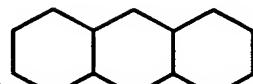
(6)



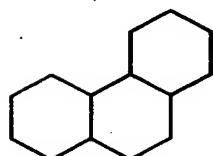
(7)



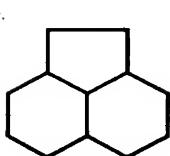
(8)



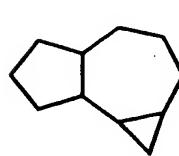
(9)



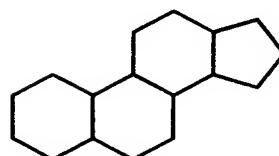
(10)



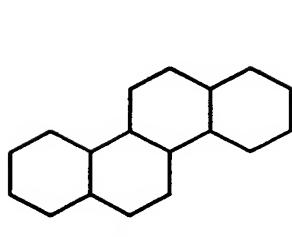
(11)



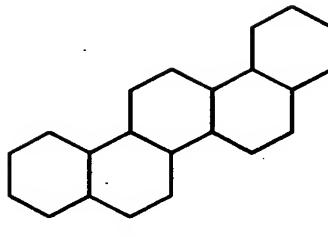
(12)



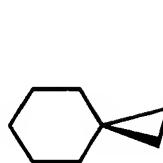
(13)



(14)



(15)



(16)



(17)



(18)



(19)



(20)



(21)



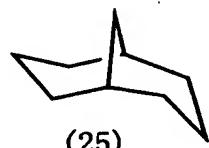
(22)



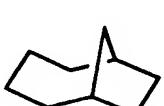
(23)



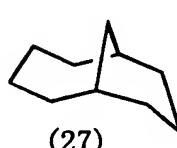
(24)



(25)



(26)



(27)

【0107】

【化51】



(28)



(29)



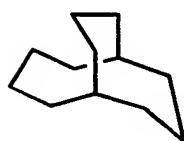
(30)



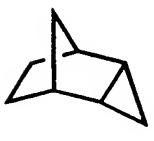
(31)



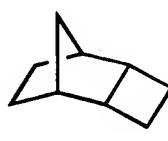
(32)



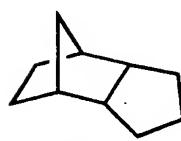
(33)



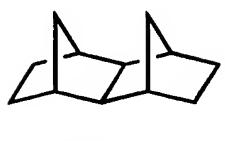
(34)



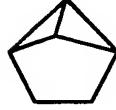
(35)



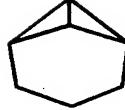
(36)



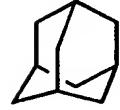
(37)



(38)



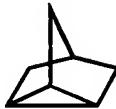
(39)



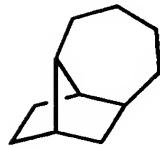
(40)



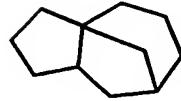
(41)



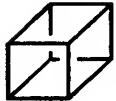
(42)



(43)



(44)



(45)



(46)



(47)

【0108】

好ましい有橋式の脂環式炭化水素の骨格としては、上記構造のうち、(5)、(6)、(7)、(9)、(10)、(13)、(14)、(15)、(23)、(28)、(36)、(37)、(42)、(47)が挙げられる。

【0109】

上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基

としては、上記一般式 (II-A) あるいは (II-B) 中の $R_{13}' \sim R_{16}'$ を挙げることができる。

上記有橋式の脂環式炭化水素を有する繰り返し単位の中でも、上記一般式 (II-A) あるいは (II-B) で表される繰り返し単位が更に好ましい。

【0110】

上記一般式 (II-A) あるいは (II-B) において、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、酸の作用により分解する基、 $-C(=O)-X-A'-R_{17}'$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。

R_5 は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は前記の $-Y$ 基を表す。

X は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NH_2SO_2-$ 又は $-NH_2SO_2NH-$ を表す。

A' は、単結合または2価の連結基を表す。

また、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。n は0又は1を表す。

R_{17}' は、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、 $-CN$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-CO-NH-R_6$ 、 $-CO-NH-SO_2-R_6$ 又は下記の $-Y$ 基を表す。

R_6 は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。

前記 $-Y$ 基において、 $R_{21}' \sim R_{30}'$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表し、a、b は1又は2を表す。

【0111】

本発明に係わる樹脂において、酸分解性基は、上記 $-C(=O)-X-A'-R_{17}'$ に含まれてもよいし、一般式 (II-AB) の Z' の置換基として含まれてもよい。

酸分解性基の構造としては、 $-C(=O)-X_1-R_0$ で表される。

式中、 R_0 としては、t-ブチル基、t-アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシ

エチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3-オキソアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシルエステル基、2-メチル-2-アダマンチル基、メバロニックラクトン残基等を挙げることができる。X₁は、上記Xと同義である。

【0112】

上記R_{13'}～R_{16'}におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0113】

上記R₅、R₆、R_{13'}～R_{16'}におけるアルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。

【0114】

上記R₅、R₆、R_{13'}～R_{16'}における環状炭化水素基としては、例えば環状アルキル基、有橋式炭化水素であり、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基等を挙げることができる。

上記R_{13'}～R_{16'}のうち少なくとも2つが結合して形成する環としては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の炭素数5～12の環が挙げられる。

【0115】

上記R_{17'}におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。

【0116】

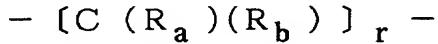
上記アルキル基、環状炭化水素基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基、アルキル基、環状炭化水素基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものが挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

また、アルキル基、環状炭化水素基は、上記で挙げたものが挙げられる。

【0117】

上記A'の2価の連結基としては、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルファンアミド基、ウレタン基、ウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせが挙げられる。

上記A'におけるアルキレン基、置換アルキレン基としては、下記式で表される基を挙げができる。



式中、 R_a 、 R_b は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げができる。rは1～10の整数を表す。

【0118】

本発明に係る樹脂においては、酸の作用により分解する基は、前記一般式(p I)～一般式(p VI)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返

し単位、一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位、及び後記共重合成分の繰り返し単位のうち少なくとも1種の繰り返し単位に含有することができる。

【0119】

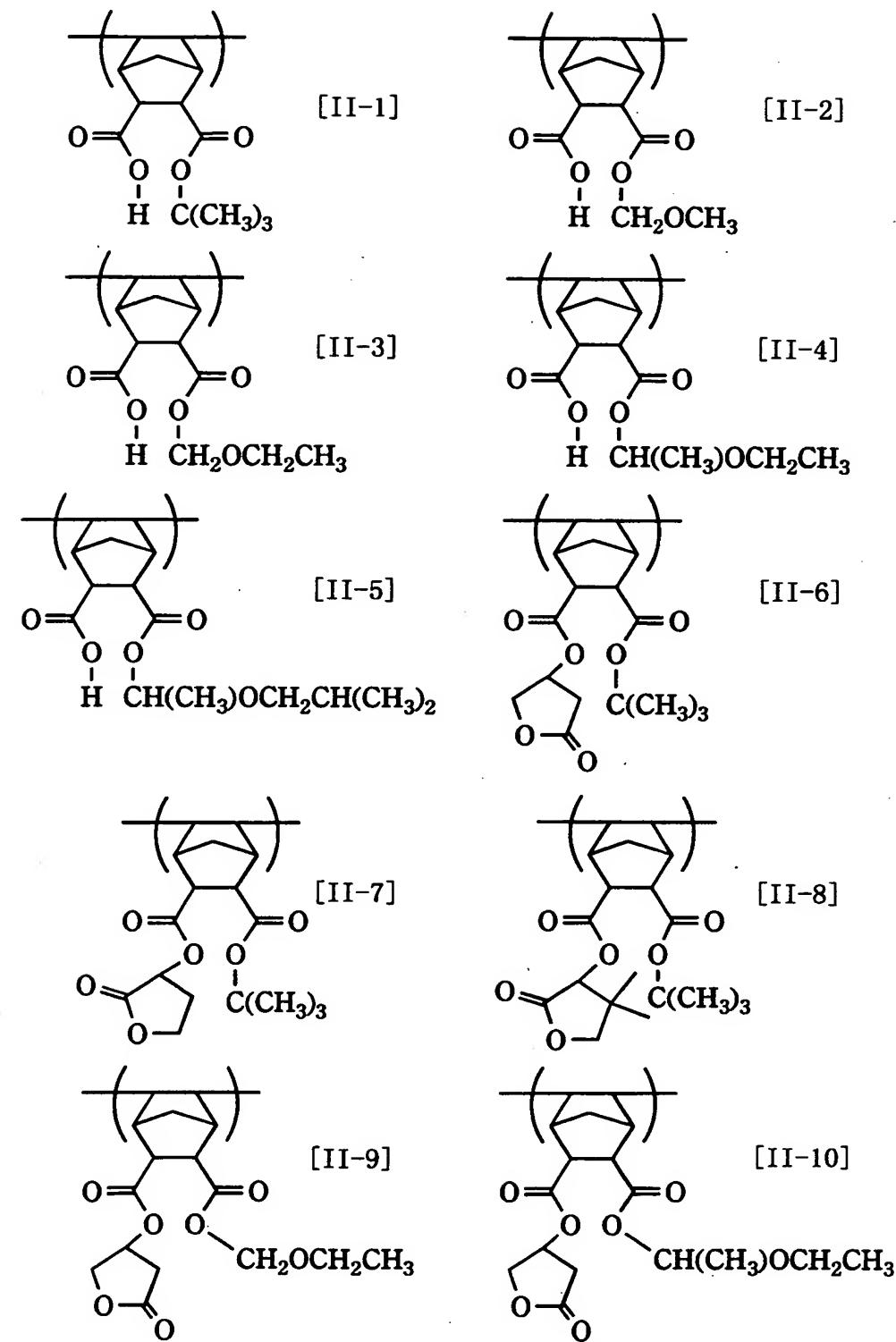
上記一般式 (II-A) あるいは一般式 (II-B) における $R_{13}' \sim R_{16}'$ の各種置換基は、上記一般式 (II-AB) における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団Zの置換基ともなるものである。

【0120】

上記一般式 (II-A) あるいは一般式 (II-B) で表される繰り返し単位の具体例として次の [II-1] ~ [II-175] が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

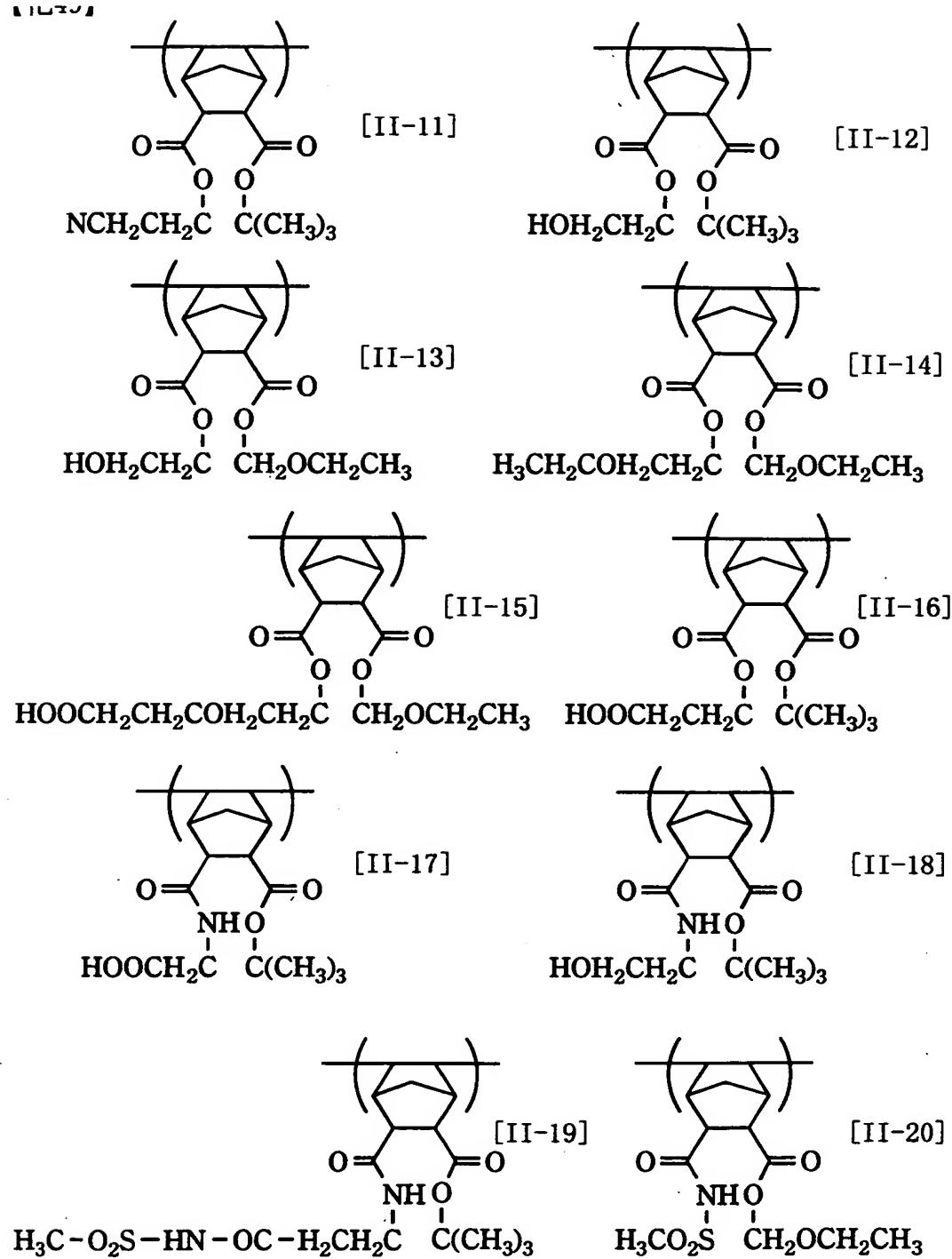
【0121】

【化52】



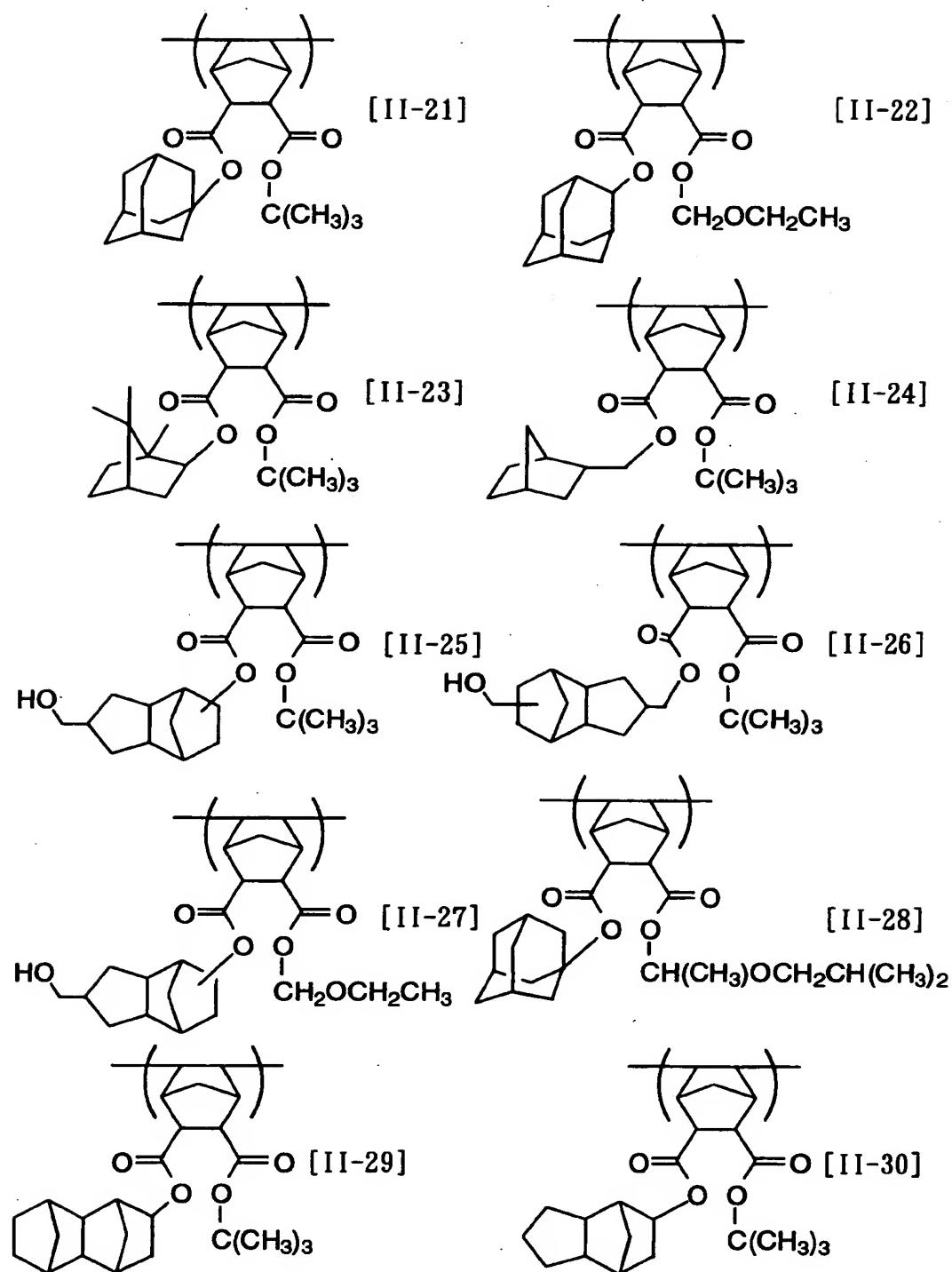
【0122】

【化53】



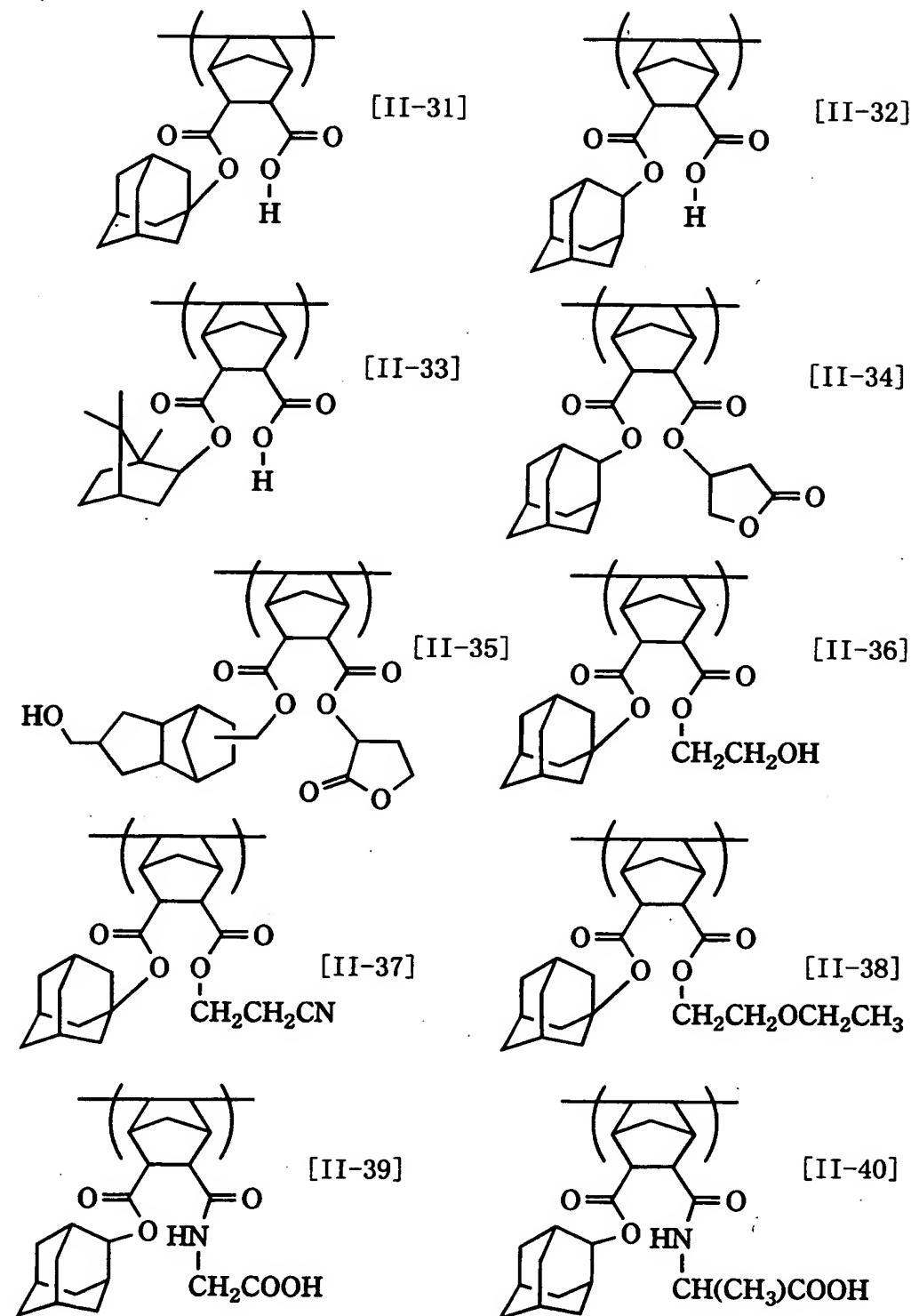
【0123】

【化54】



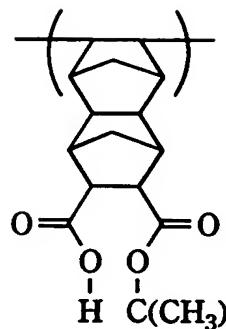
【0124】

【化55】

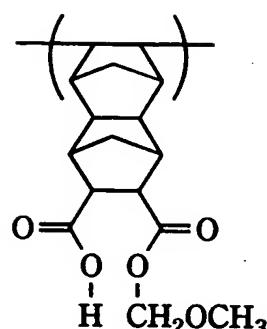


【0125】

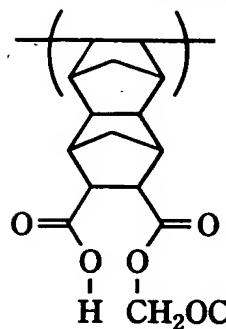
【化56】



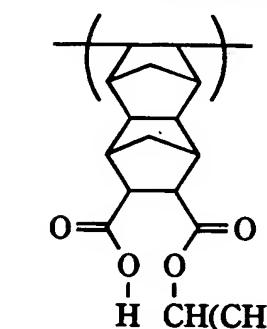
[II-41]



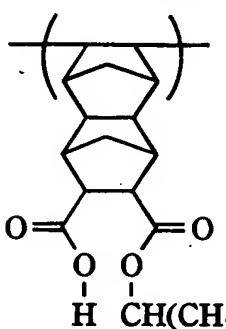
[II-42]



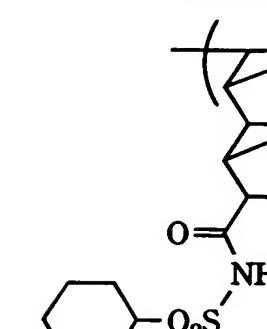
[II-43]



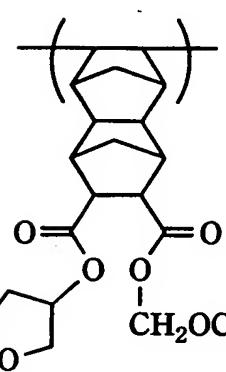
[II-44]



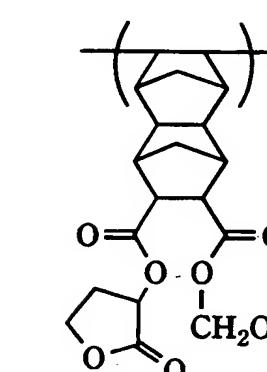
[II-45]



[II-46]



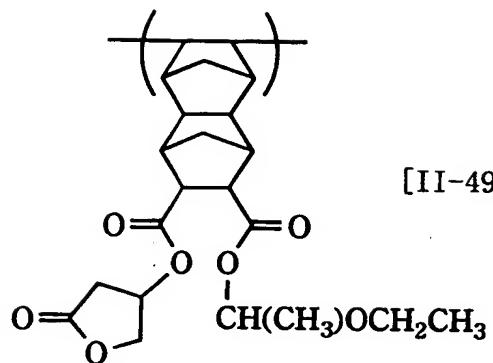
[II-47]



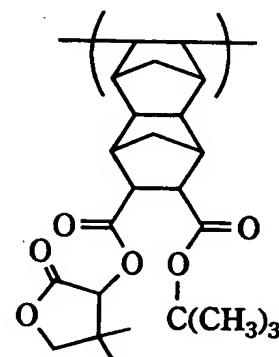
[II-48]

【0126】

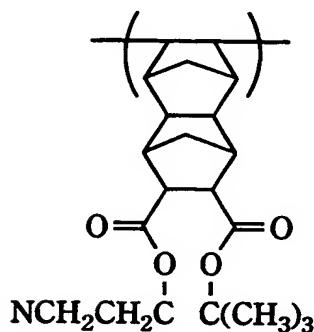
【化57】



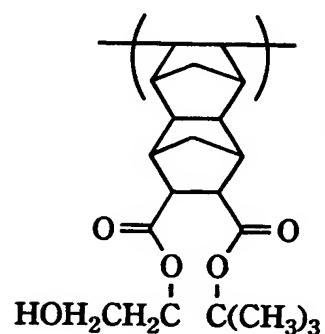
[II-49]



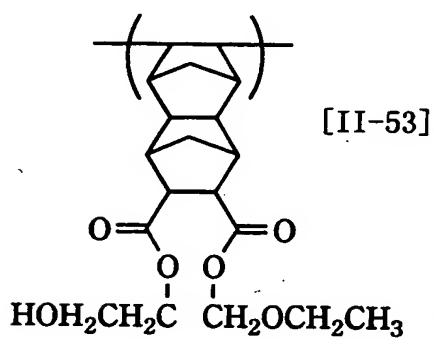
[II-50]



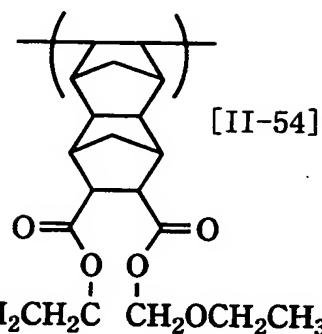
[II-51]



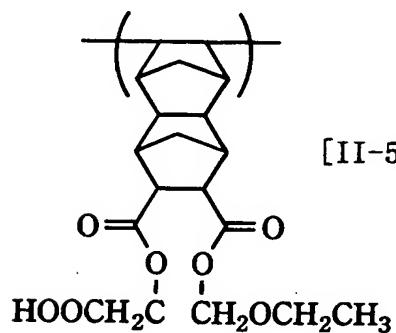
[II-52]



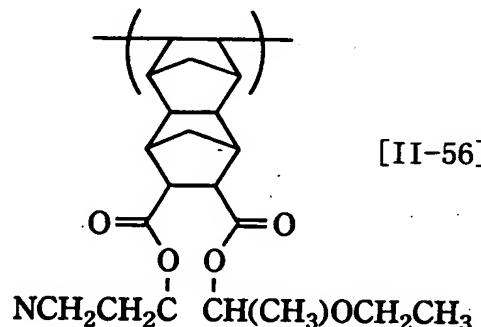
[II-53]



[II-54]



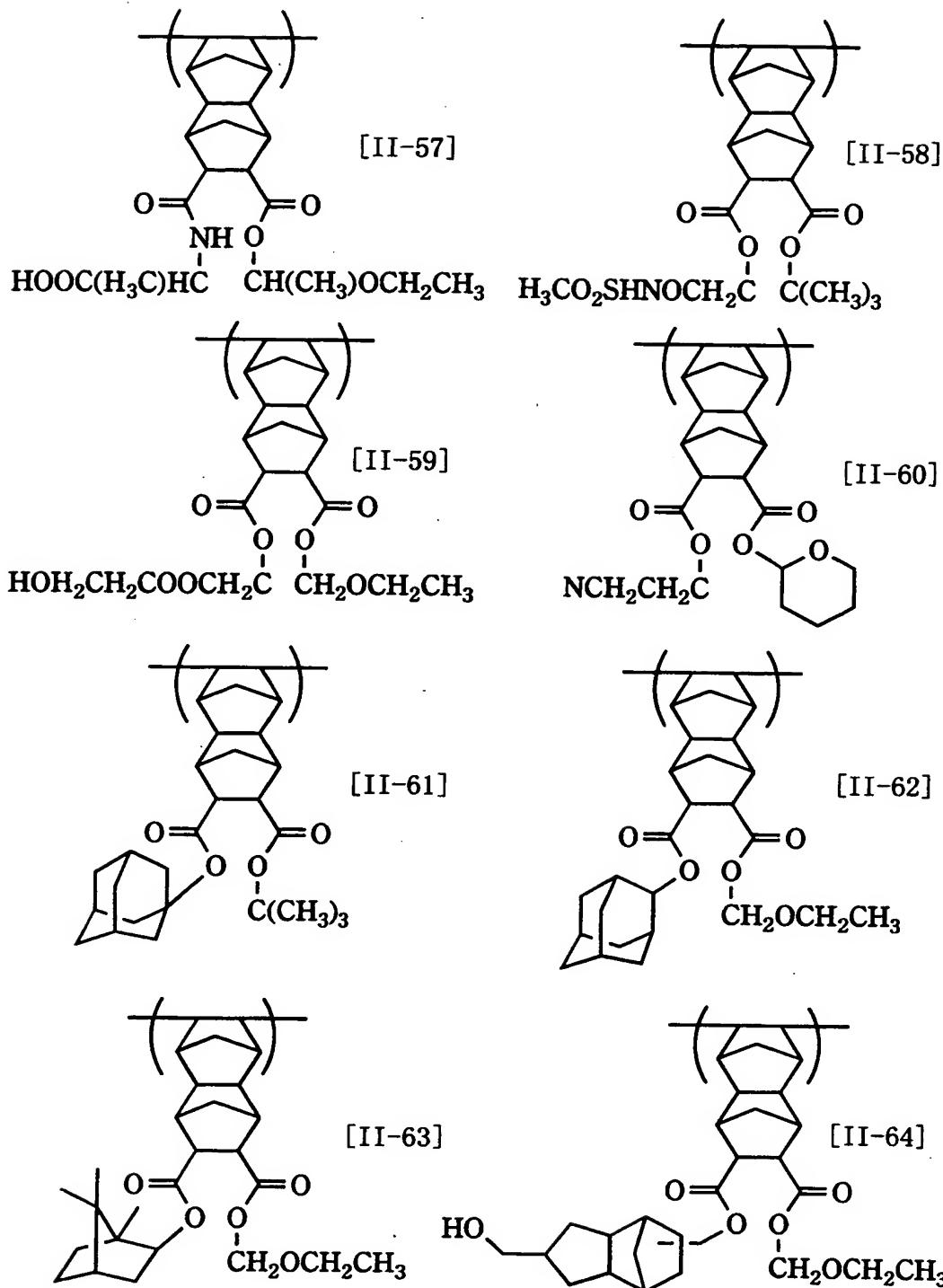
[II-55]



[II-56]

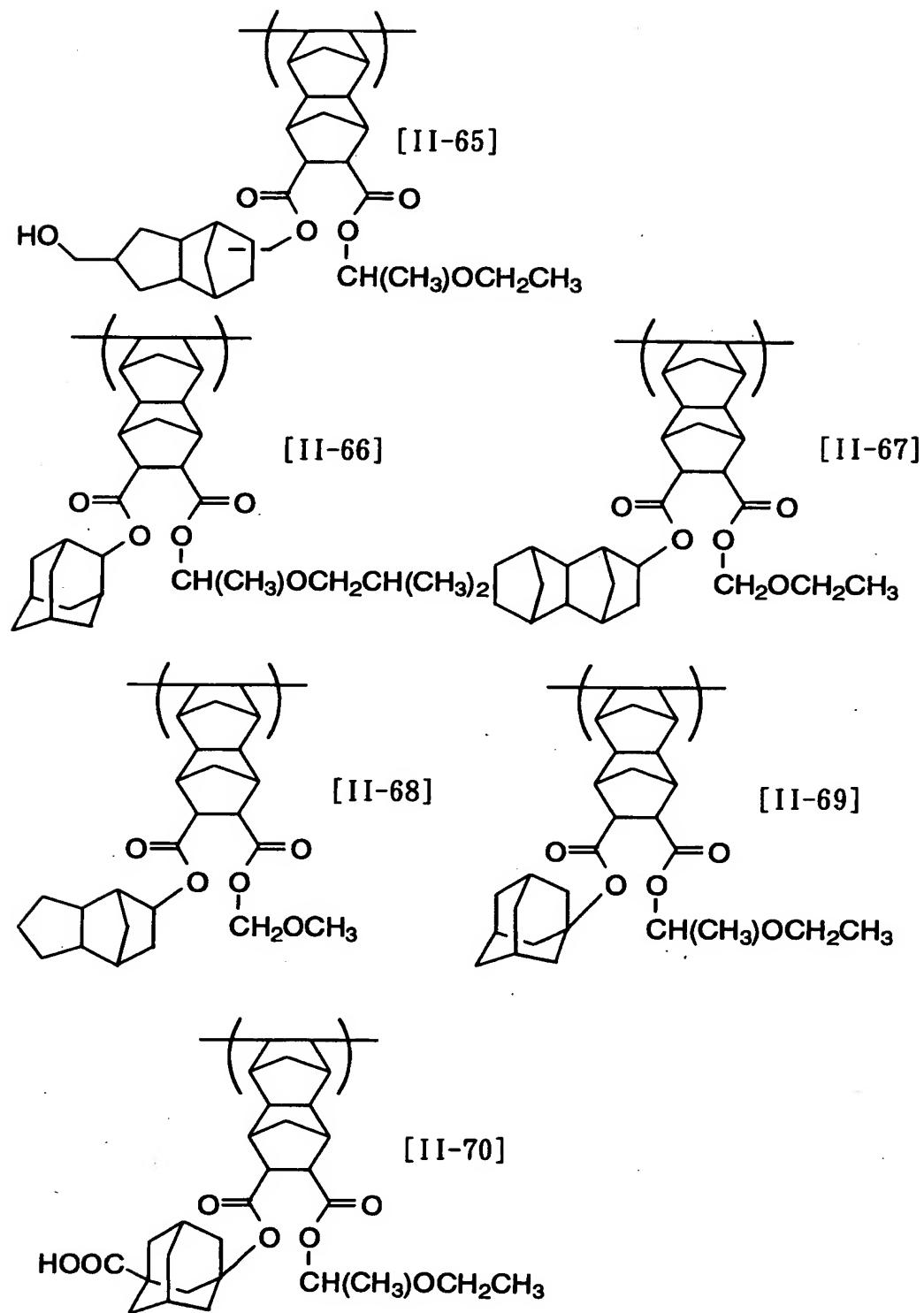
【0127】

【化58】



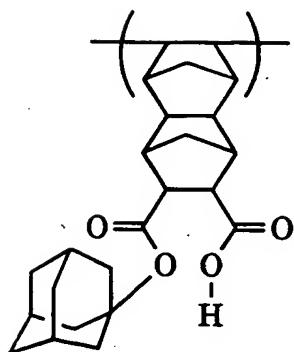
【0128】

【化59】

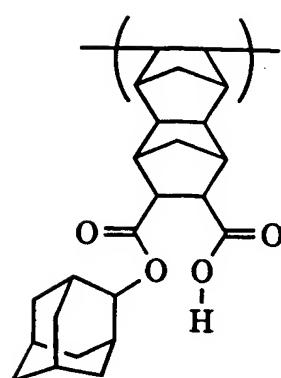


【0129】

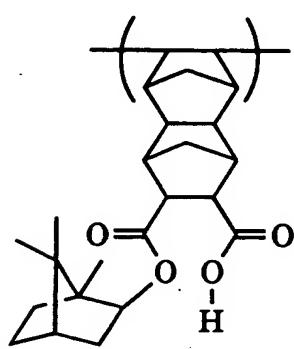
【化60】



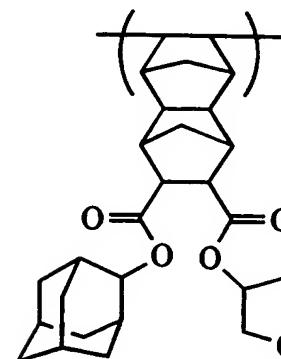
[II-71]



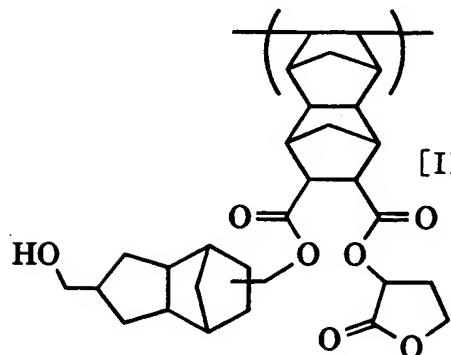
[II-72]



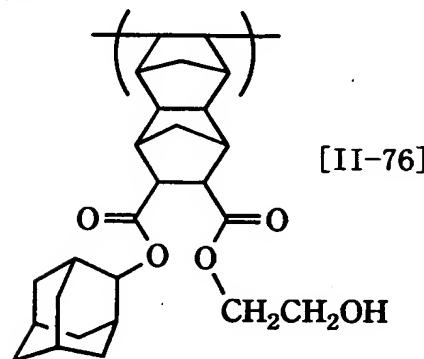
[II-73]



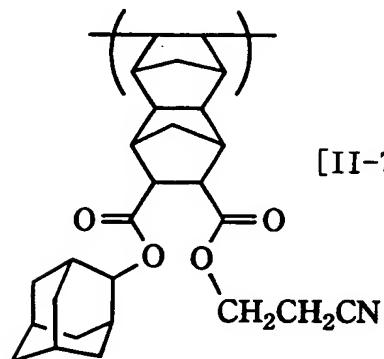
[II-74]



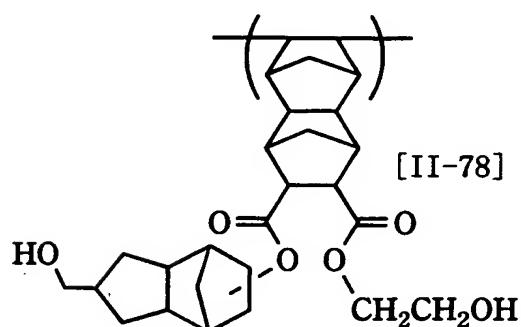
[II-75]



[II-76]



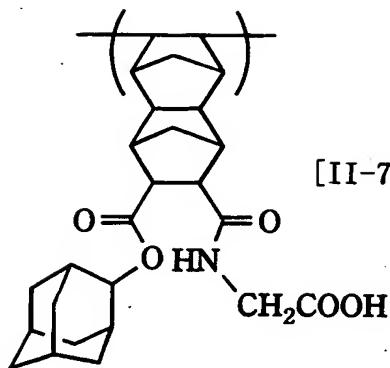
[II-77]



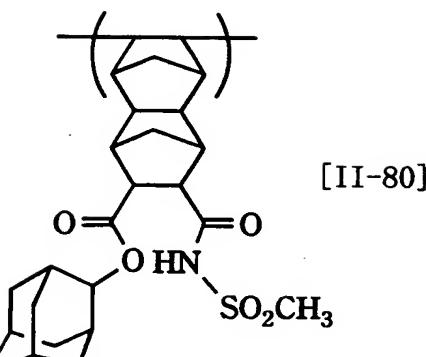
[II-78]

【0130】

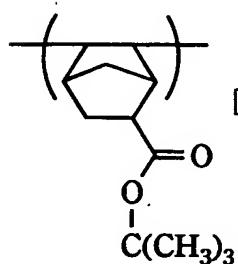
【化 6 1】



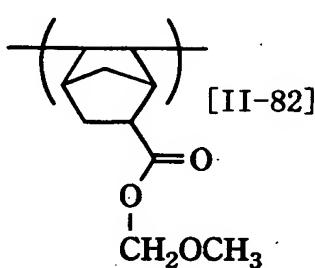
[II-79]



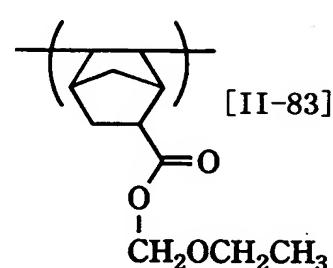
[II-80]



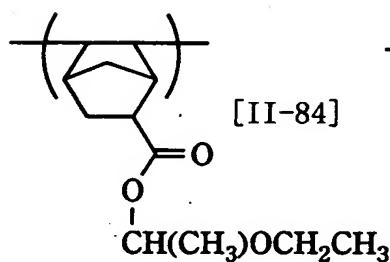
[II-81]



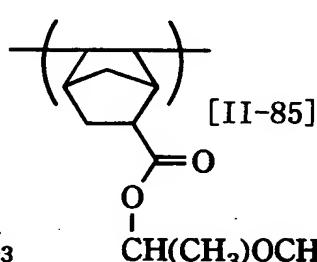
[II-82]



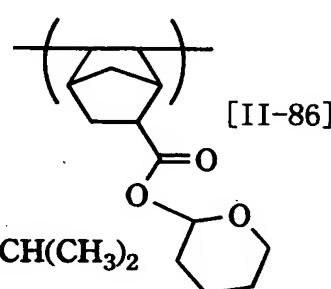
[II-83]



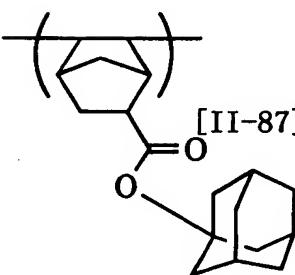
[II-84]



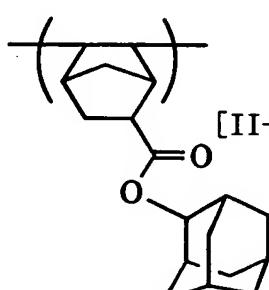
[II-85]



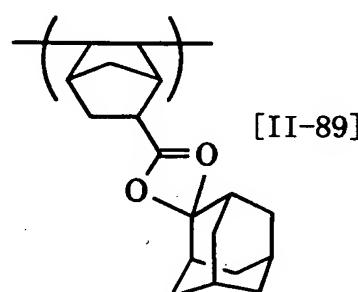
[II-86]



371



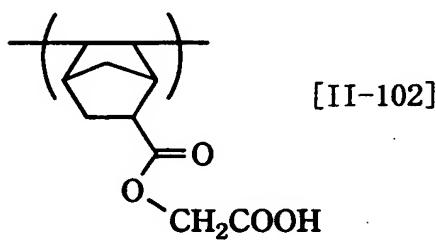
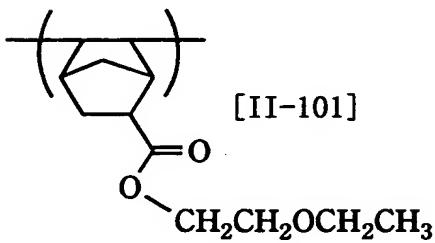
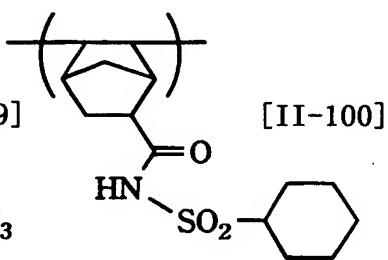
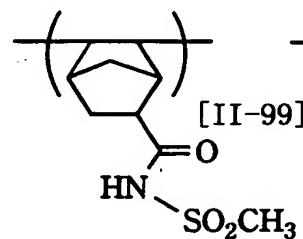
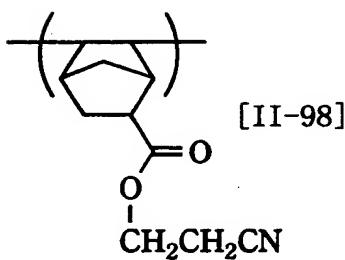
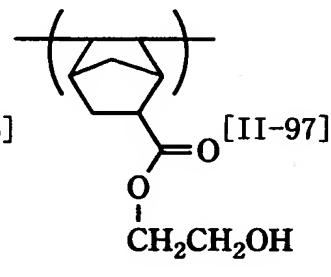
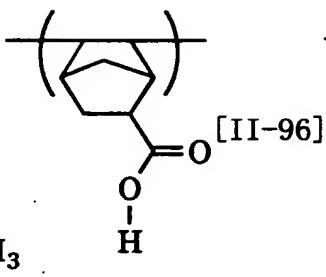
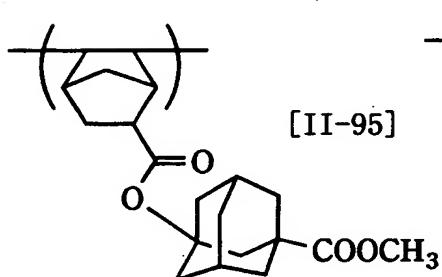
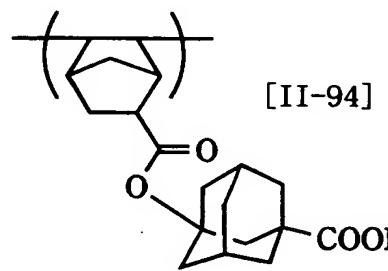
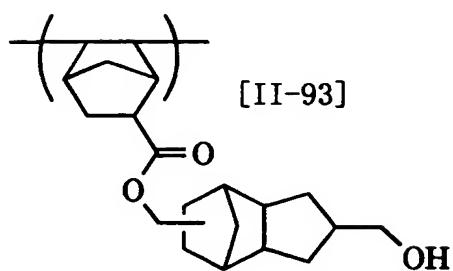
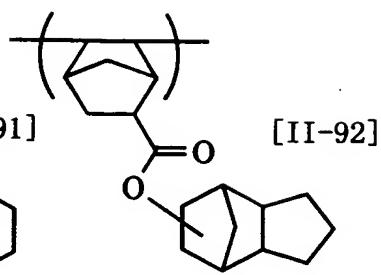
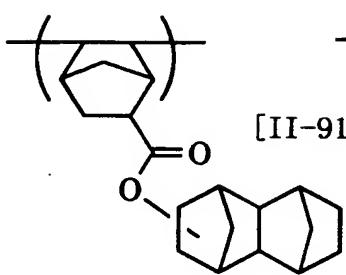
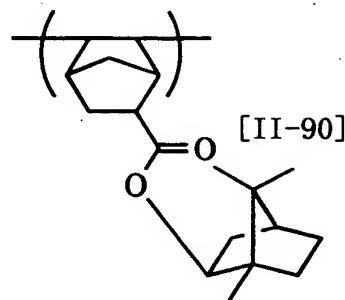
[11-88]



[II-89]

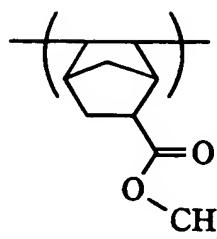
[0 1 3 1]

【化 6 2】

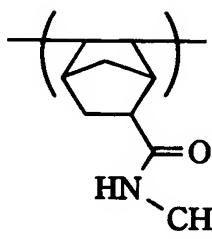


【0 1 3 2】

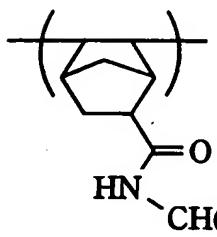
【化63】



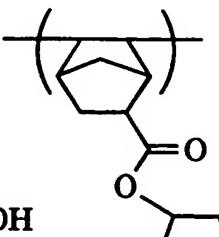
[II-103]



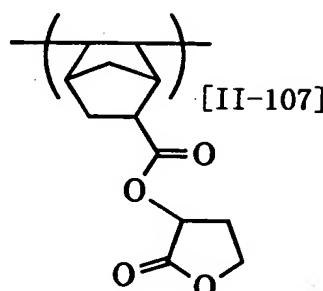
[II-104]



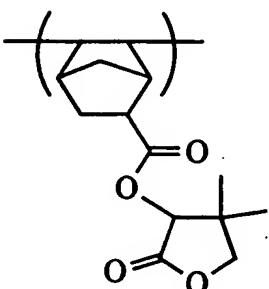
[II-105]



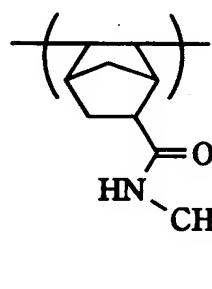
[II-106]



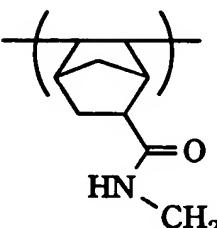
[II-107]



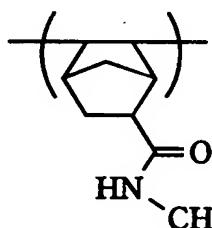
[II-108]



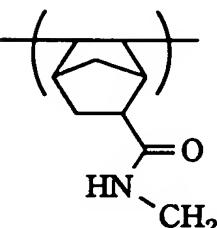
[II-109]



[II-110]



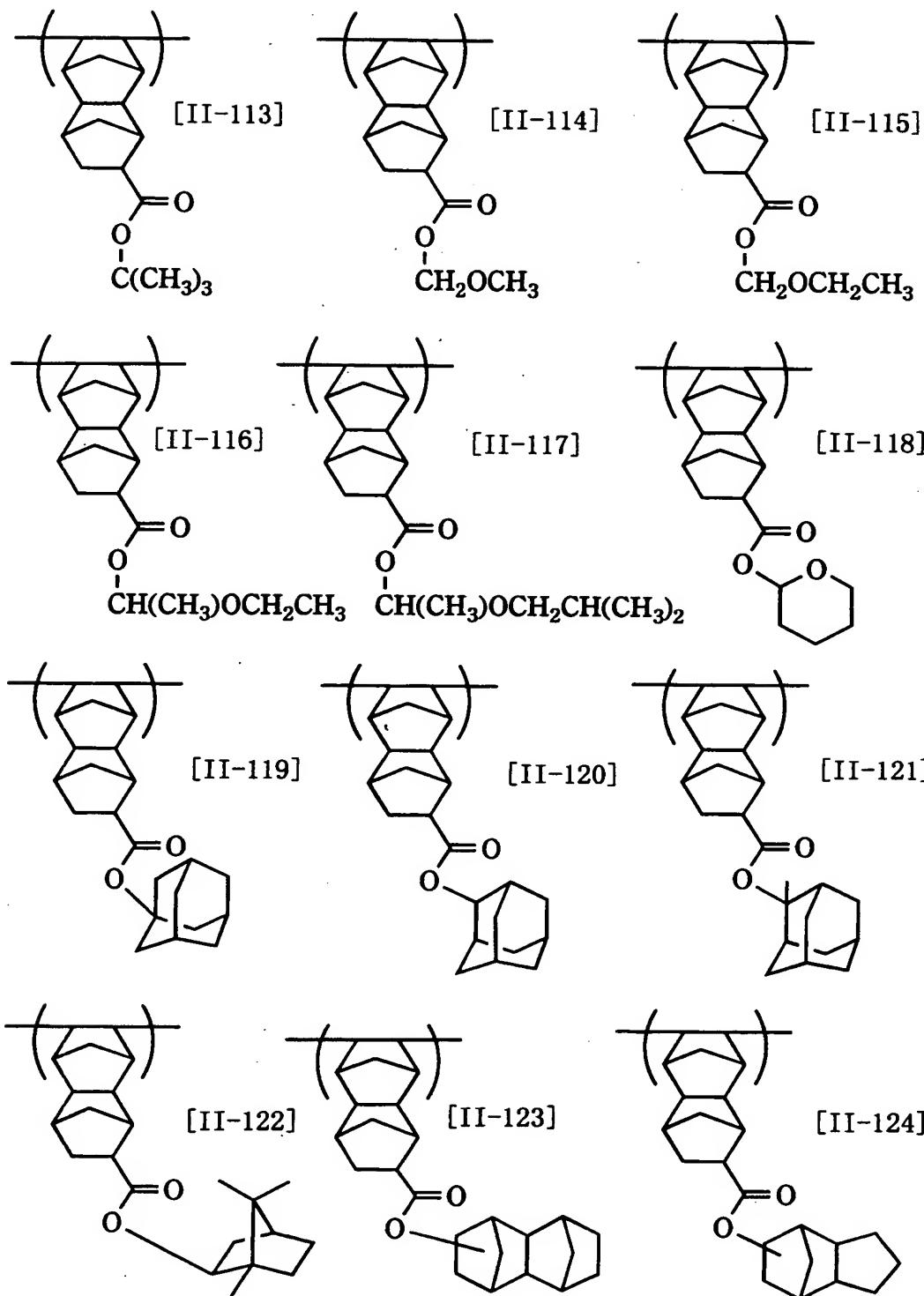
[II-111]



[II-112]

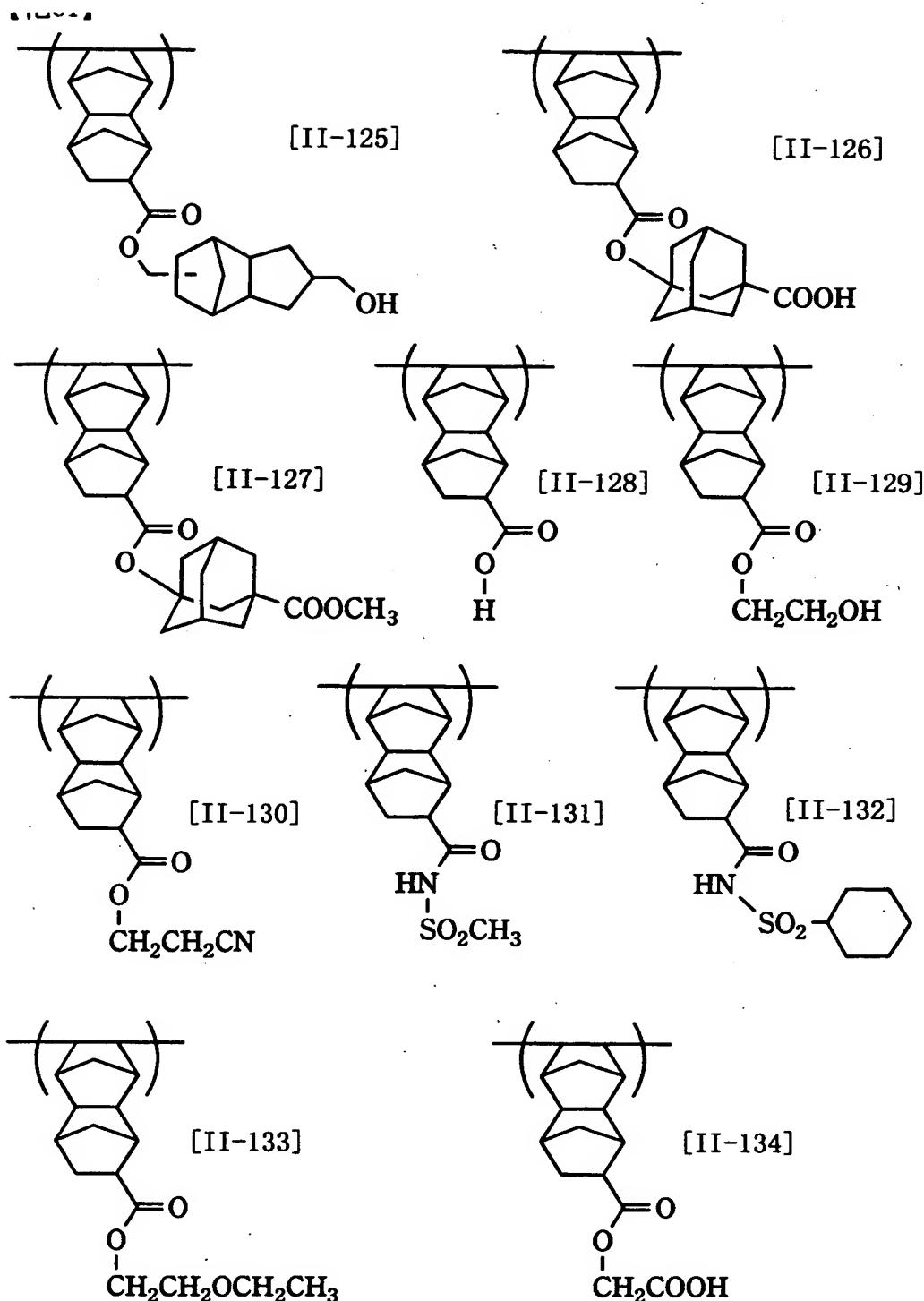
【0133】

【化64】



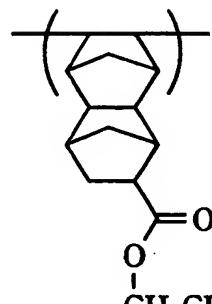
【0134】

【化65】

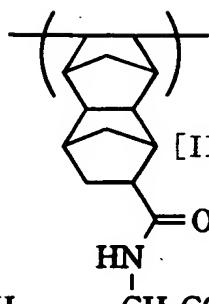


【0135】

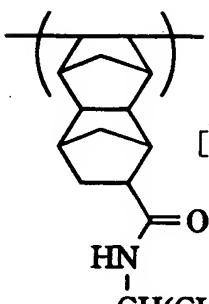
【化66】



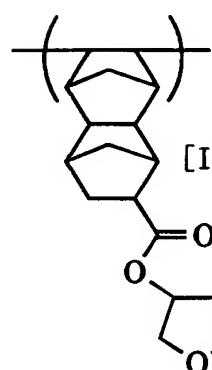
[II-135]



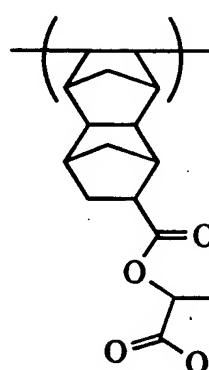
[II-136]



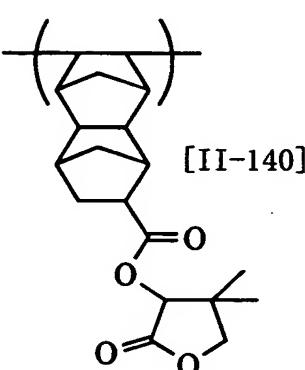
[II-137]



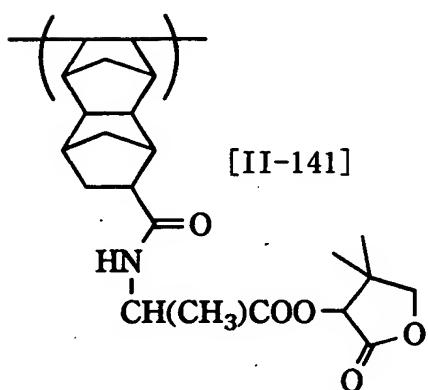
[II-138]



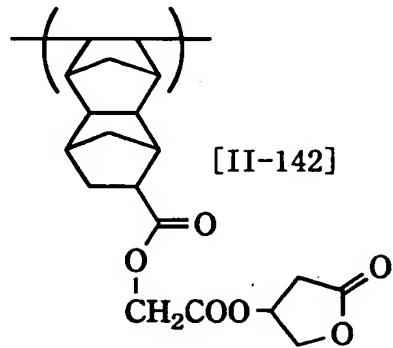
[II-139]



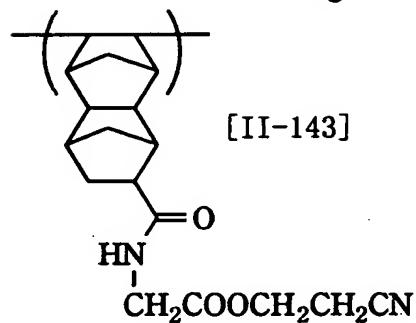
[II-140]



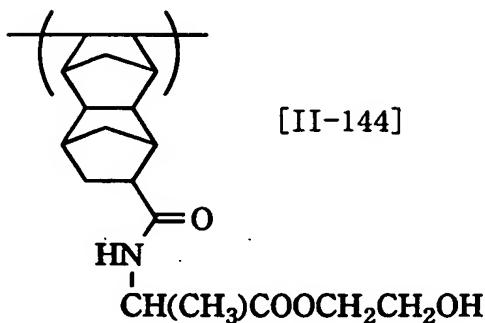
[II-141]



[II-142]



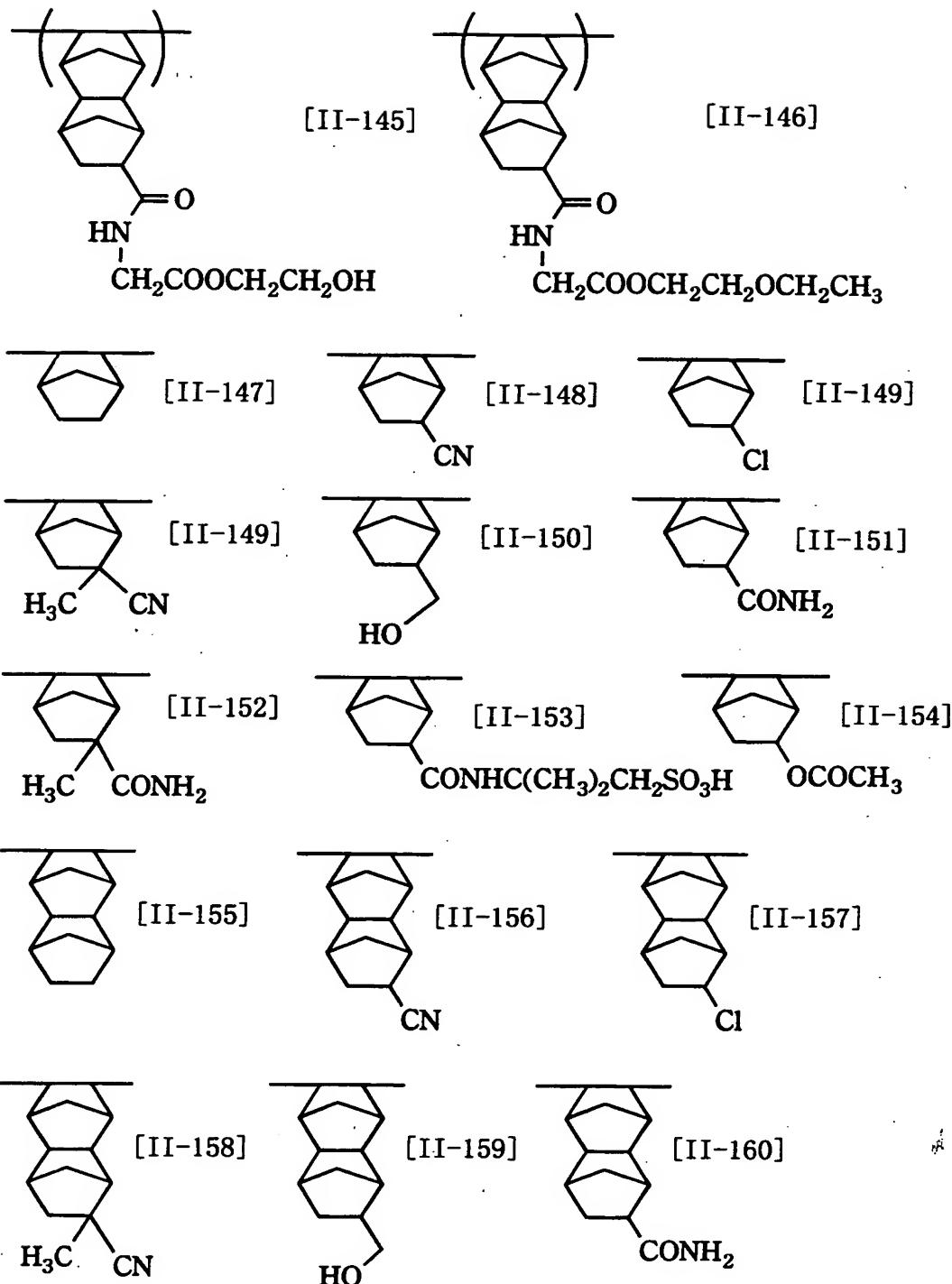
[II-143]



[II-144]

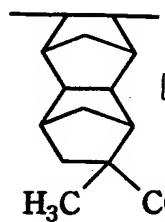
【0136】

【化67】

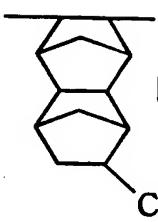


【0137】

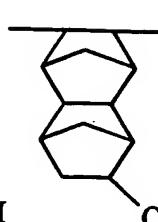
【化68】



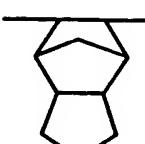
[II-161]



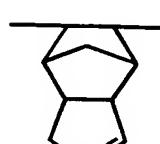
[II-162]



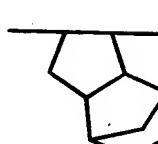
[II-163]



[II-164]



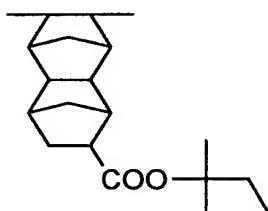
[II-165]



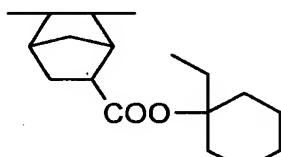
[II-166]

[0138]

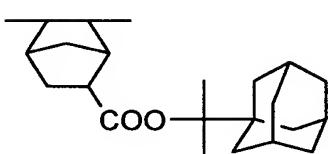
【化69】



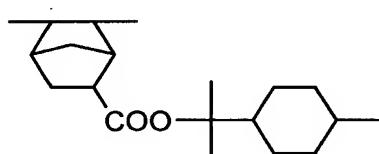
[II-167]



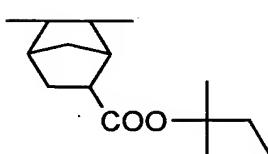
[II-168]



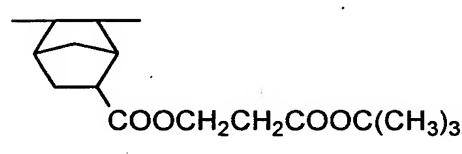
[II-169]



[II-170]



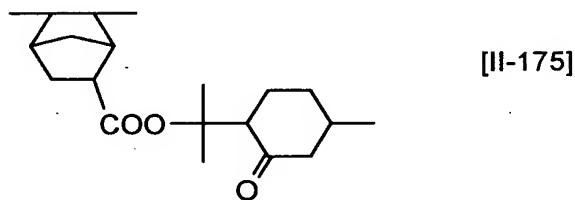
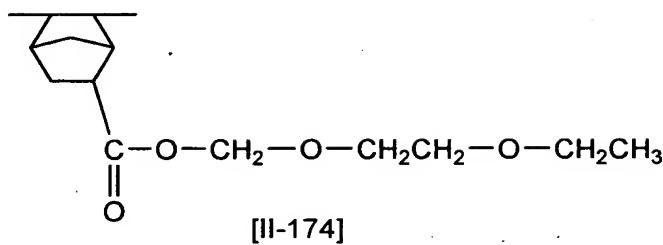
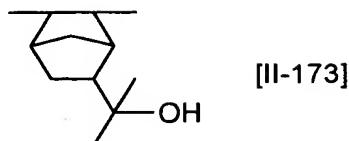
[II-171]



[II-172]

[0139]

【化70】

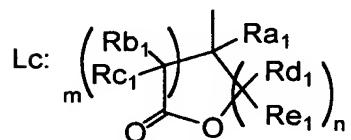
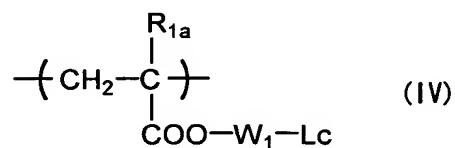


【0140】

本発明の酸分解性樹脂は、更に下記一般式(IV)で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することができる。

【0141】

【化71】



【0142】

一般式(IV)中、 R_{1a} は、水素原子又はメチル基を表す。

W_1 は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせ

を表す。

R_{a_1} , R_{b_1} , R_{c_1} , R_{d_1} , R_{e_1} は各々独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。m, nは各々独立に0～3の整数を表し、m+nは、2以上6以下である。

【0143】

R_{a_1} ～ R_{e_1} の炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。

【0144】

一般式(IV)において、 W_1 のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。

- [C (Rf)(Rg)] r_1 -

上記式中、Rf, Rgは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。 r_1 は1～10の整数である。

【0145】

上記アルキル基における更なる置換基としては、カルボキシル基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキカルボニル基、アシル基が挙げられる。

ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、

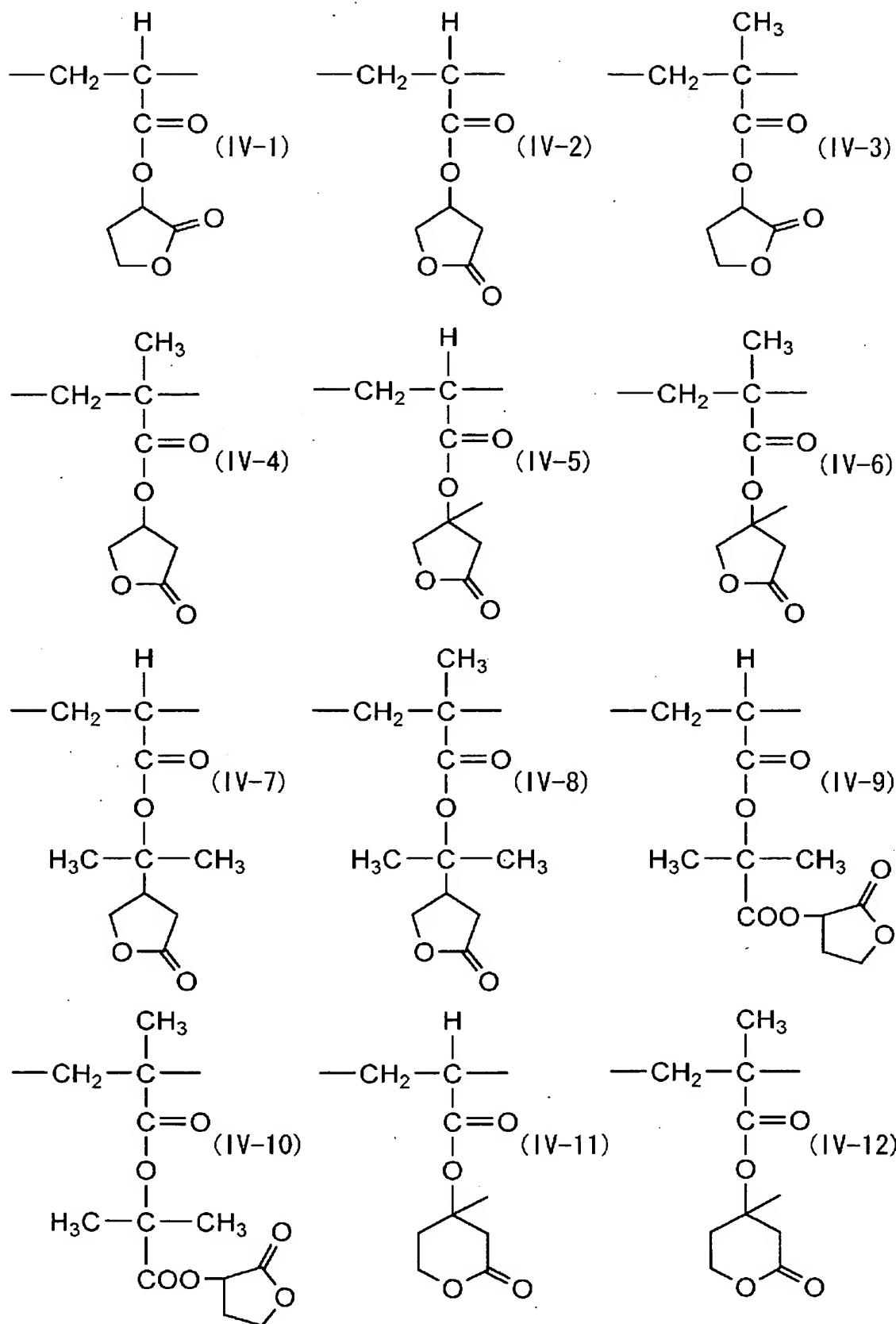
ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。置換アルコキシ基の置換基としては、アルコキシ基等を挙げができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0146】

以下、一般式(IV)で示される繰り返し構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

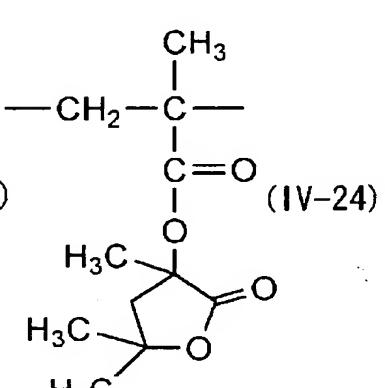
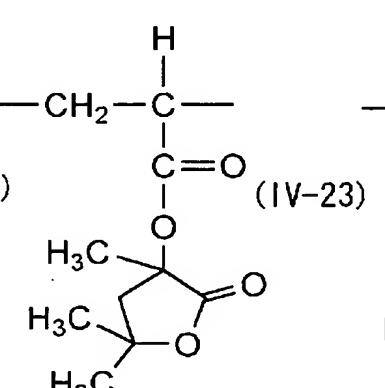
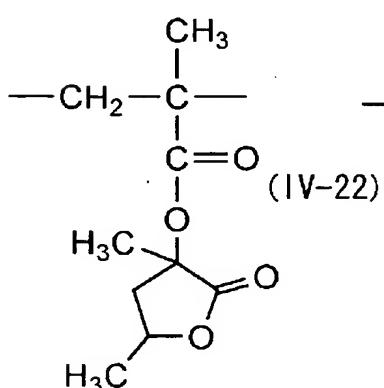
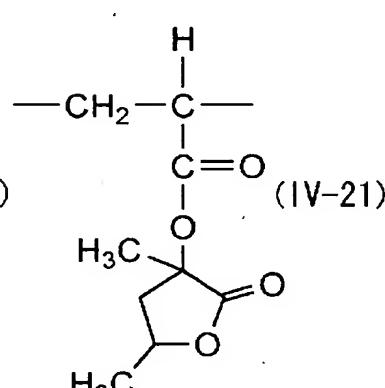
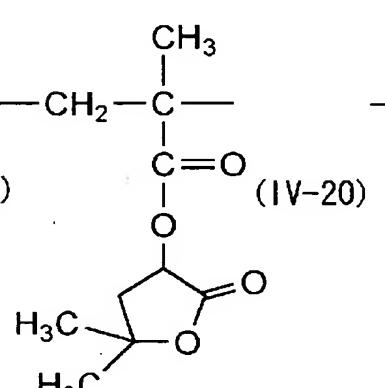
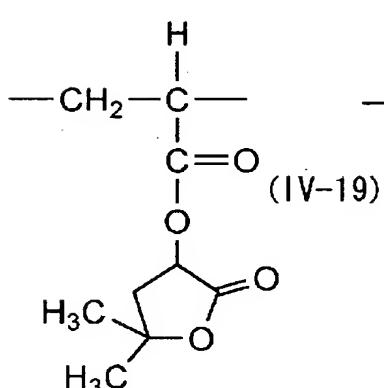
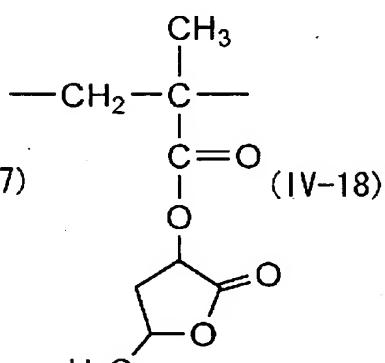
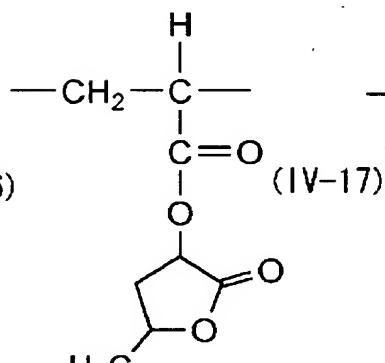
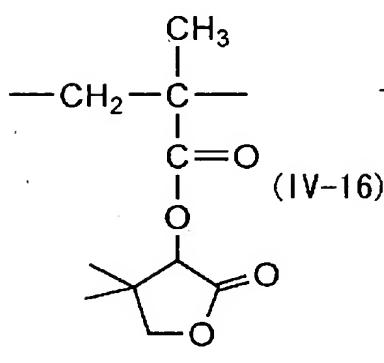
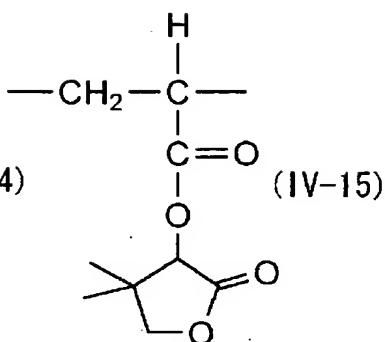
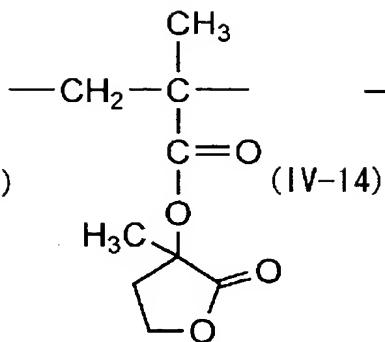
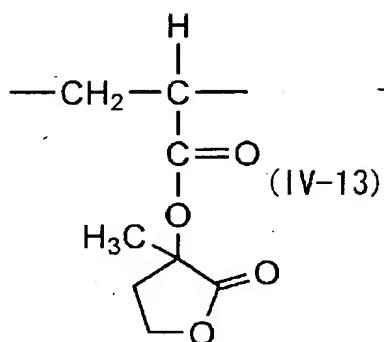
【0147】

【化72】



[0 1 4 8]

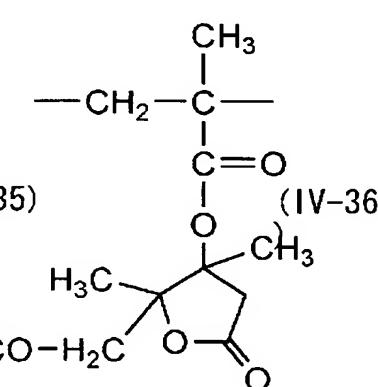
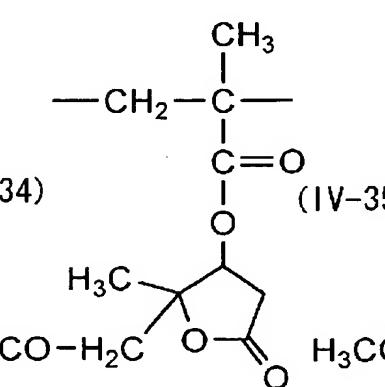
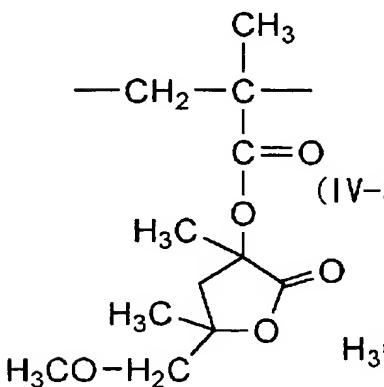
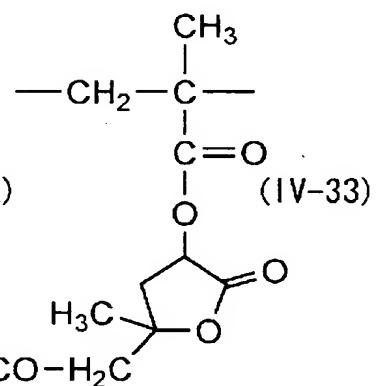
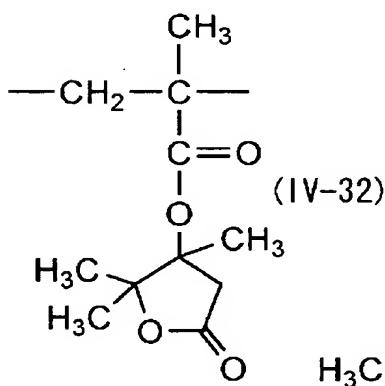
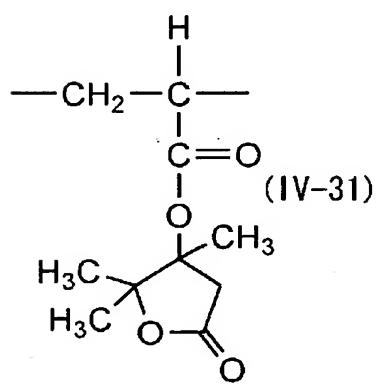
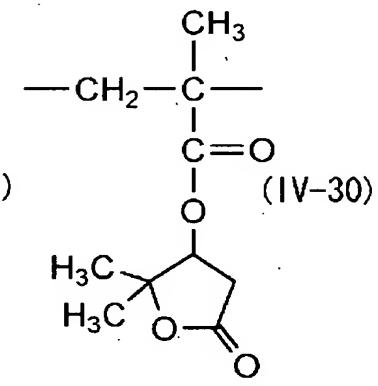
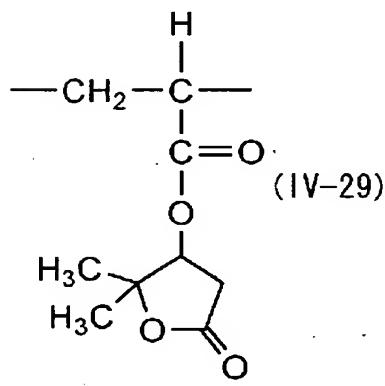
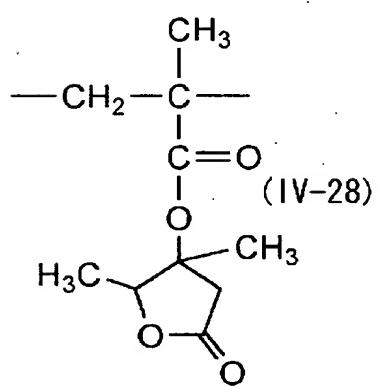
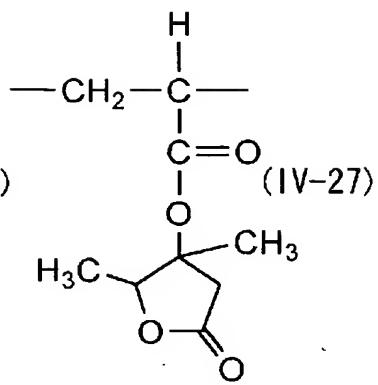
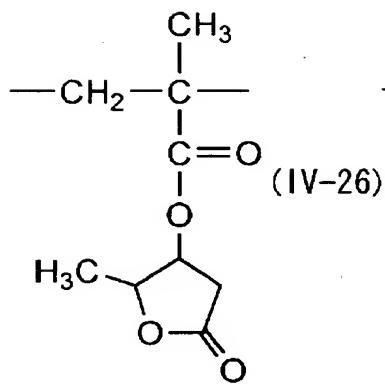
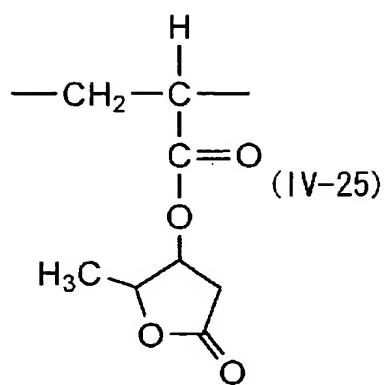
【化 7 3】



特2001-157367

【0149】

【化74】



【0150】

上記一般式(IV)の具体例において、露光マージンがより良好になるという点から(IV-17)～(IV-36)が好ましい。

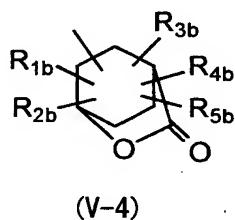
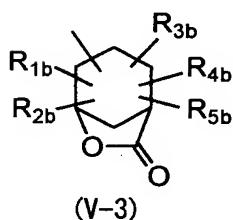
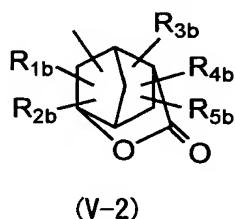
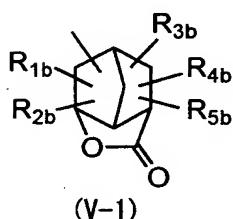
更に一般式(IV)の構造としては、エッジラフネスが良好になるという点からアクリレート構造を有するものが好ましい。

【0151】

また、下記一般式(V-1)～(V-4)のいずれかで表される基を有する繰り返し単位を含有しても良い。

【0152】

【化75】



【0153】

一般式(V-1)～(V-4)において、R_{1b}～R_{5b}は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R_{1b}～R_{5b}の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

【0154】

一般式(V-1)～(V-4)において、R_{1b}～R_{5b}におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。

直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1～12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～10個の直鎖状あるいは

分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

$R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3～8個のものが好ましい。

$R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2～6個のものが好ましい。

また、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の2つが結合して形成する環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の3～8員環が挙げられる。

なお、一般式(V-1)～(V-4)における $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、環状骨格を構成している炭素原子のいずれに連結していくてもよい。

【0155】

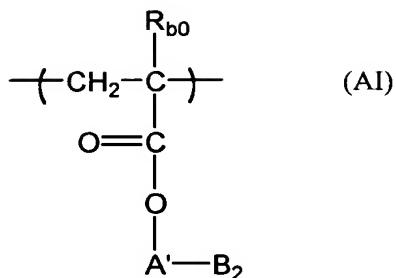
また、上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基が有してもよい好ましい置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、炭素数2～5のアシル基、炭素数2～5のアシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0156】

一般式(V-1)～(V-4)で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式(II-A)又は(II-B)中の $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも1つが上記一般式(V-1)～(V-4)で表される基を有するもの(例えば-COO R_5 の R_5 が一般式(V-1)～(V-4)で表される基を表す)、又は下記一般式(A I)で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0157】

【化76】



【0158】

一般式 (A I) 中、 R_{b0} は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 4 の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。 R_{b0} のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、前記一般式 (V-1) ~ (V-4) における R_{1b} としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。

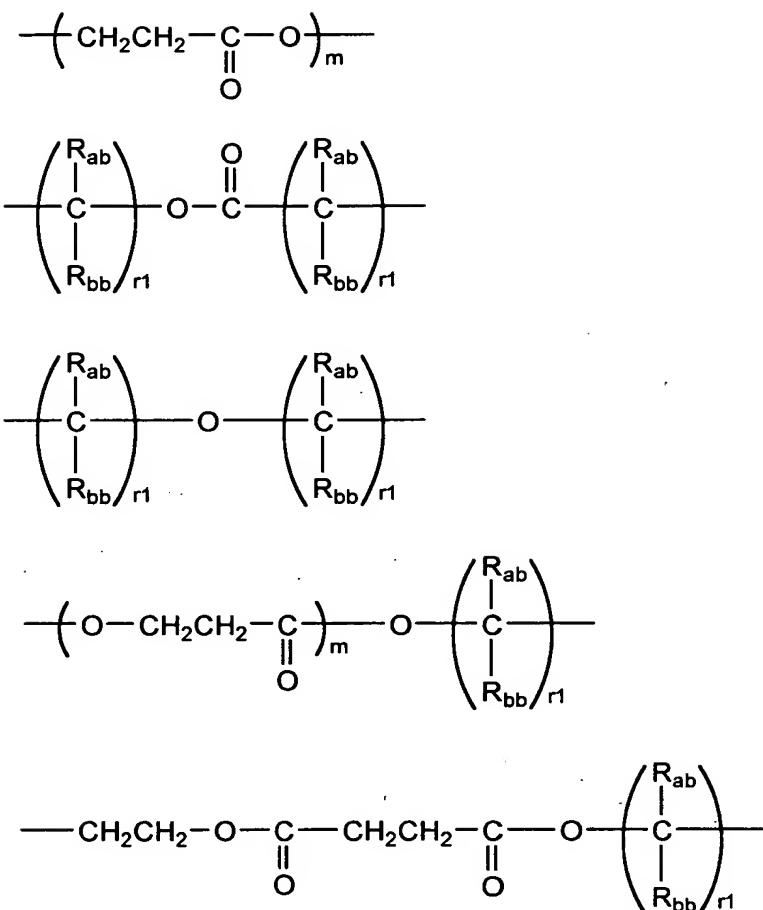
R_{b0} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 R_{b0} は水素原子が好ましい。

A' は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた 2 倍の基を表す。

B_2 は、一般式 (V-1) ~ (V-4) のうちのいずれかで示される基を表す。 A' において、該組み合わせた 2 倍の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

【0159】

【化77】



【0.160】

上記式において、R_{ab}、R_{bb}は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてよい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルコキシ基を挙げることができる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。r₁は1～10の整数、好ましくは1～4の整数を表す。mは1～3の整数、好ましくは1又

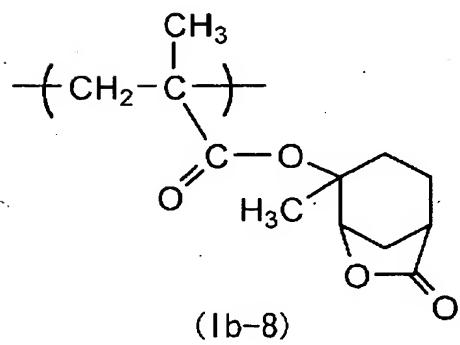
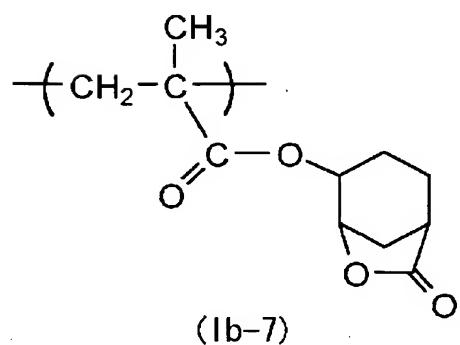
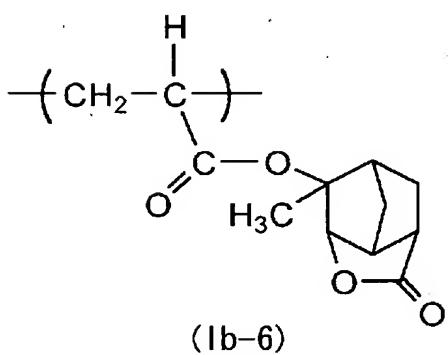
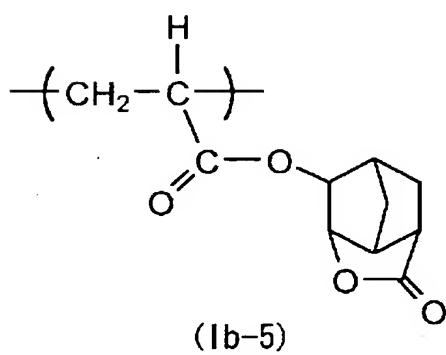
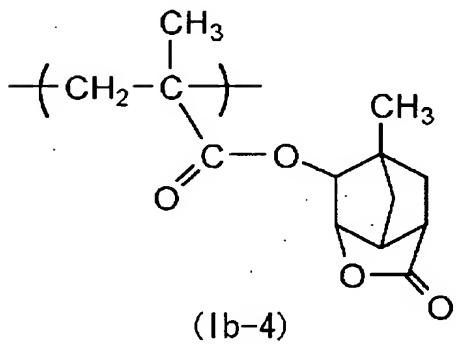
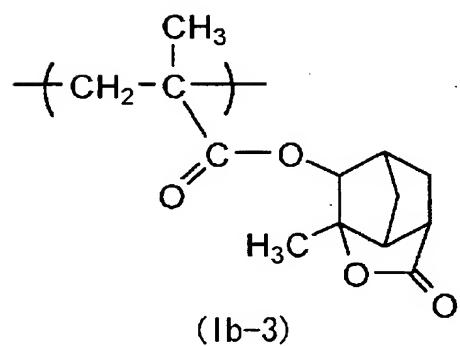
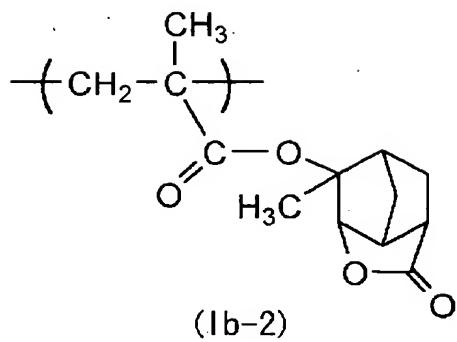
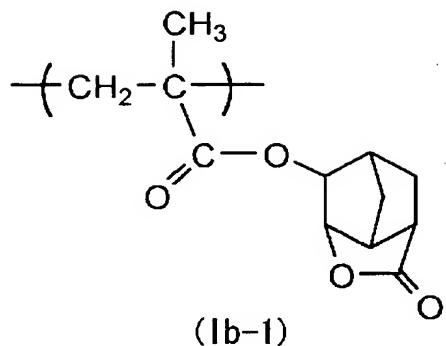
は2を表す。

【0161】

以下に、一般式（A1）で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

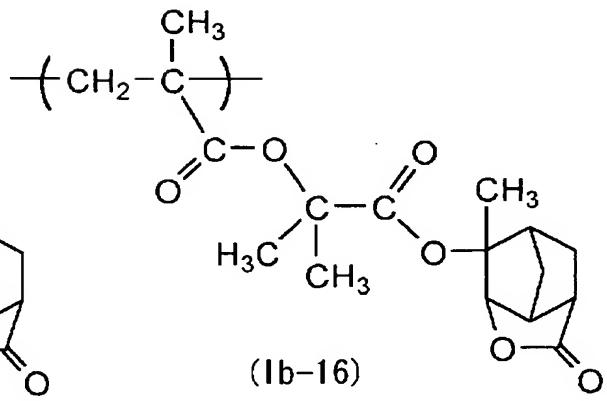
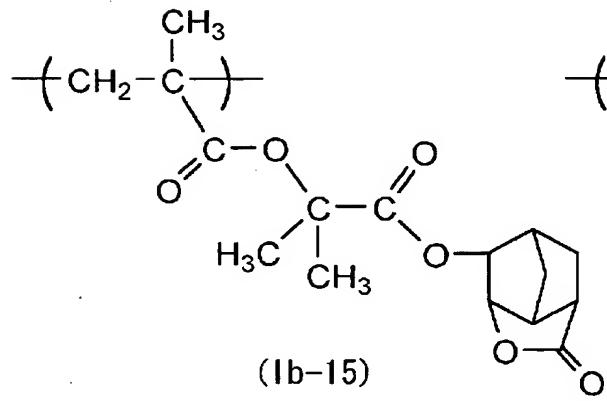
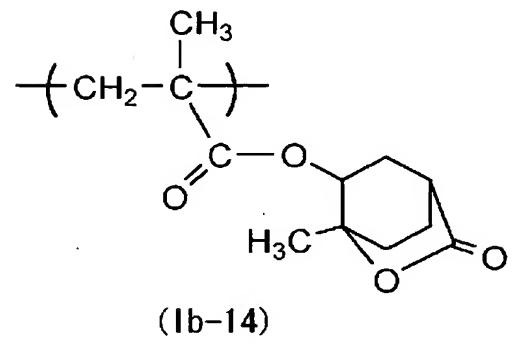
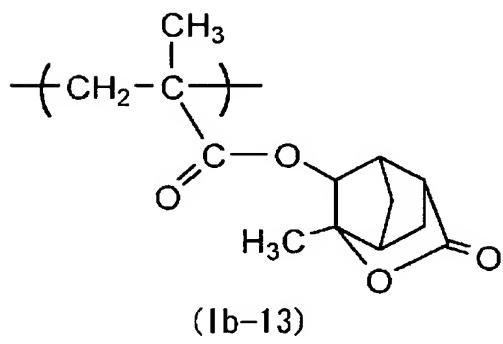
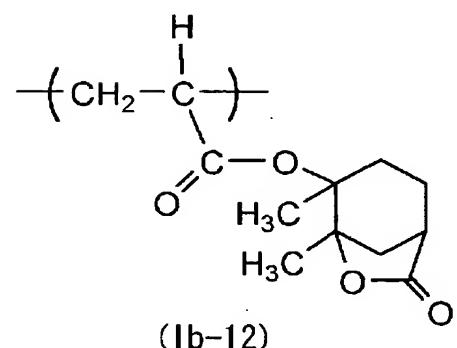
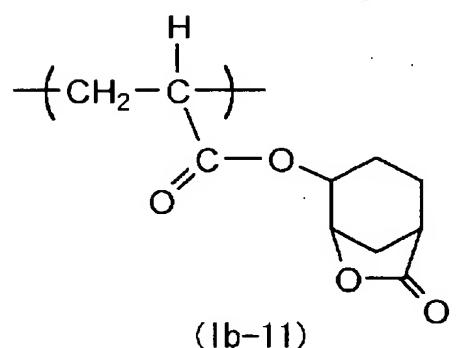
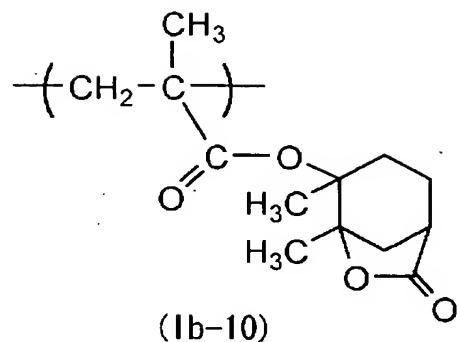
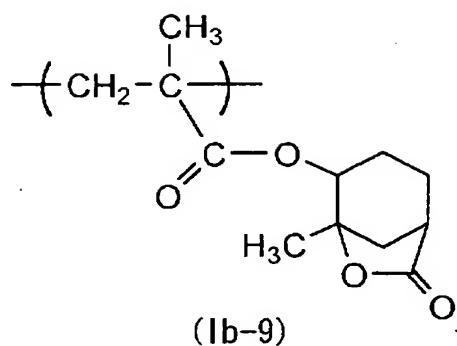
【0162】

【化78】



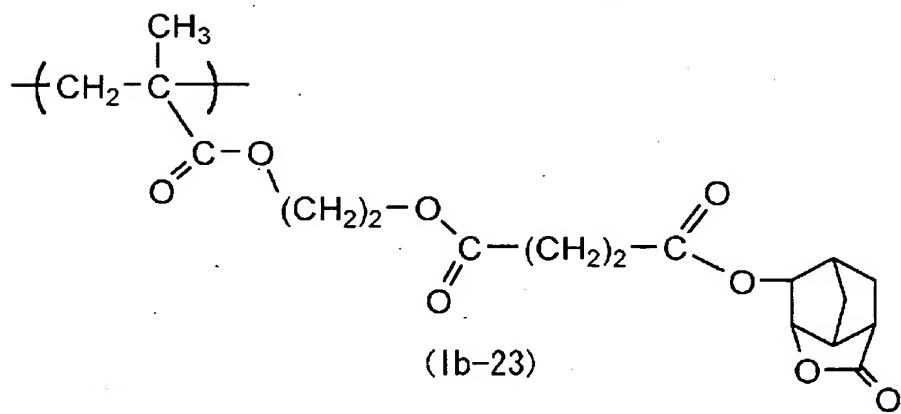
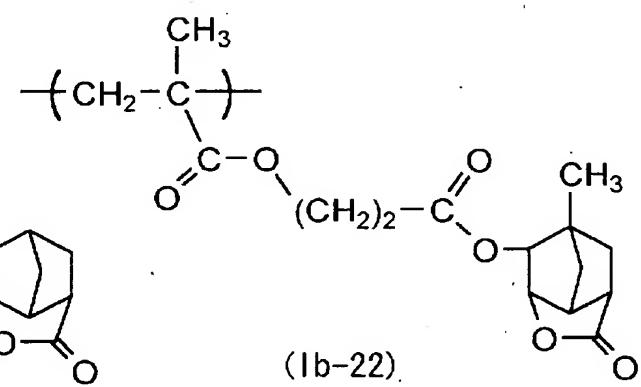
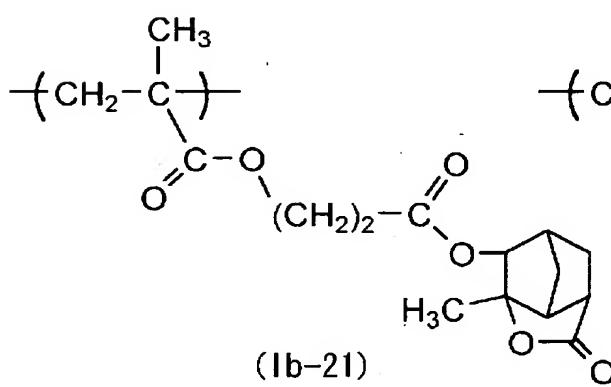
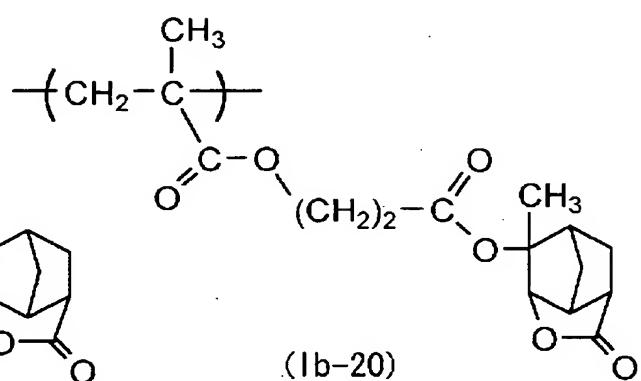
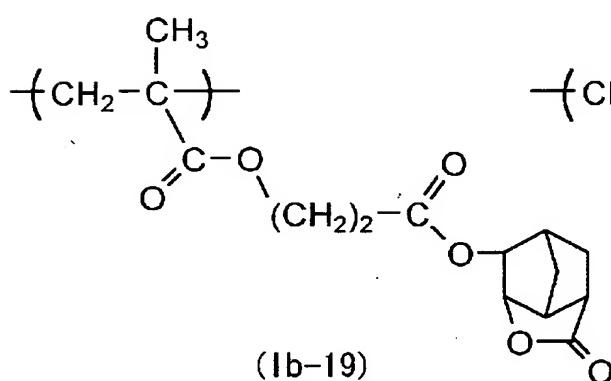
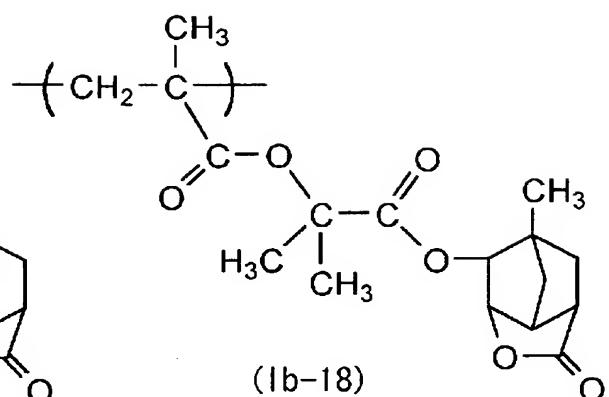
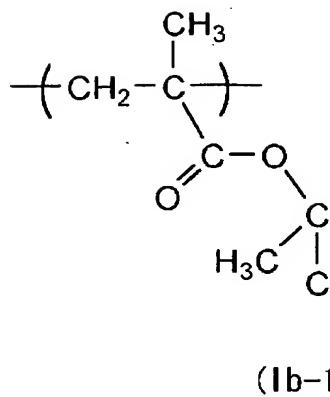
【0163】

【化79】



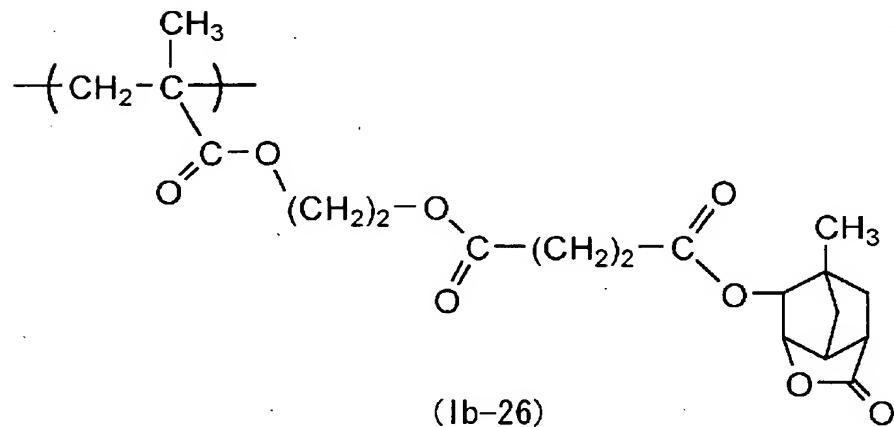
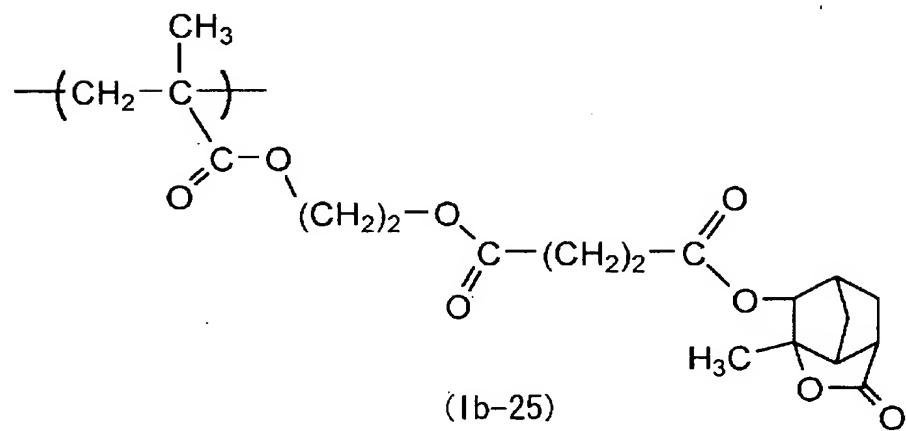
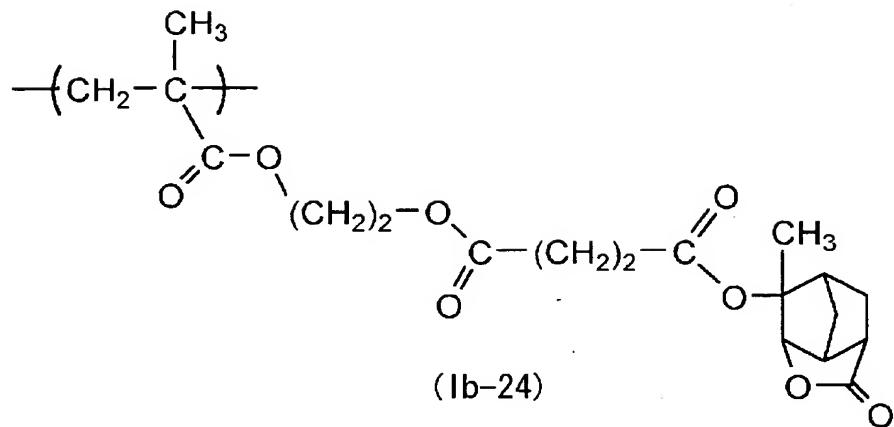
【0164】

【化 80】



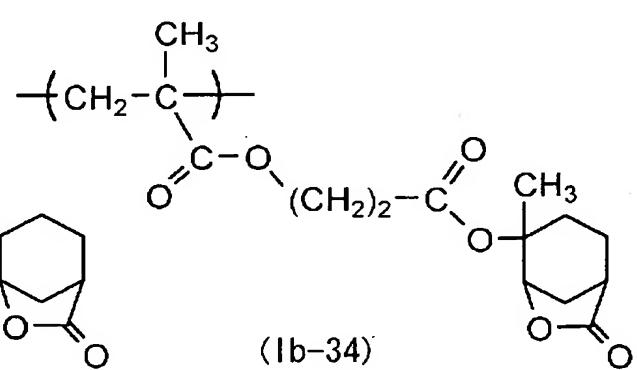
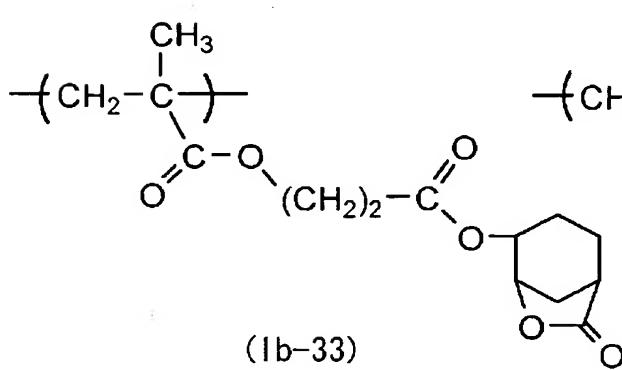
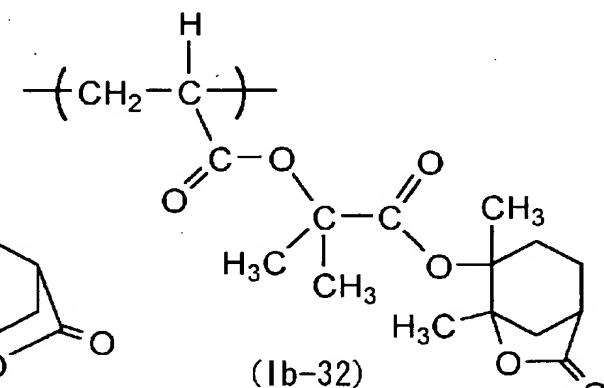
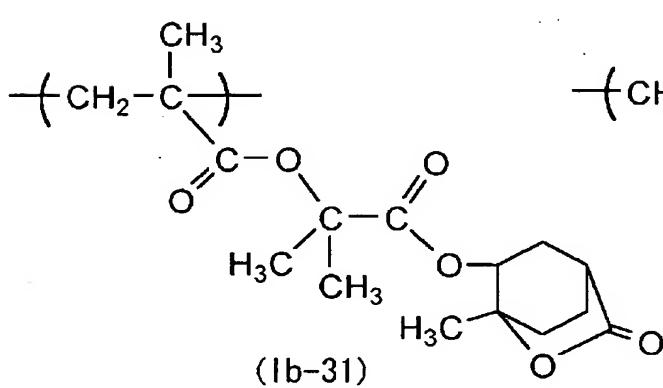
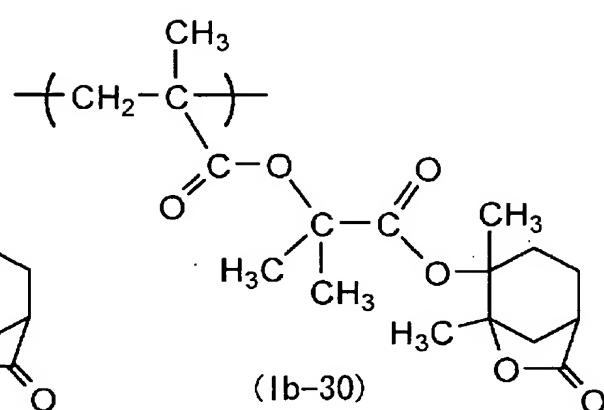
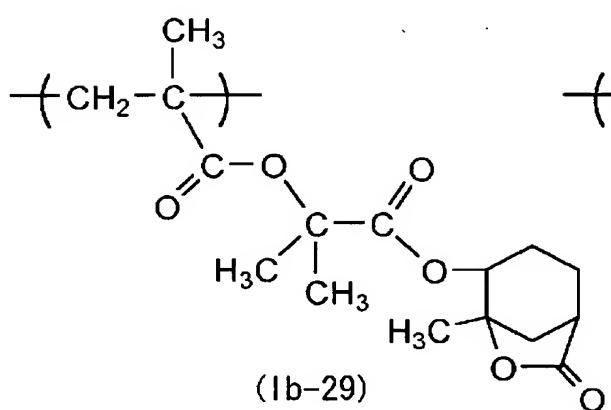
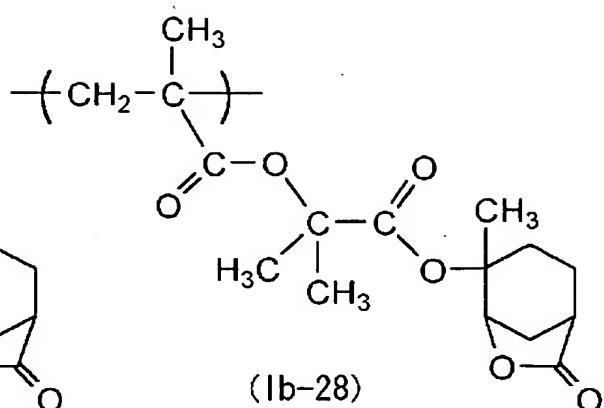
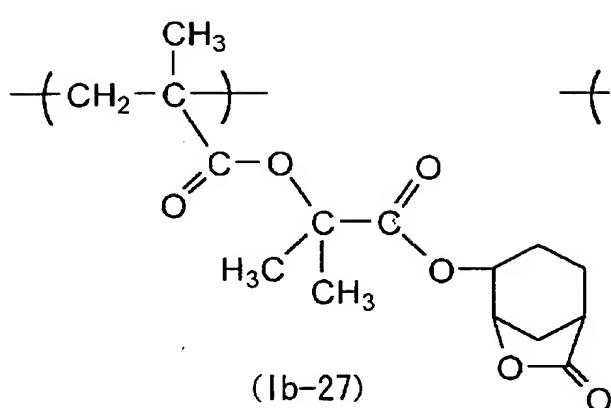
【0165】

【化81】



【0166】

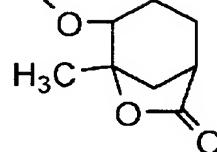
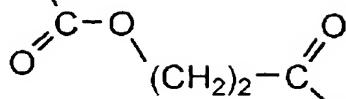
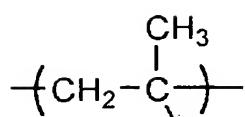
【化82】



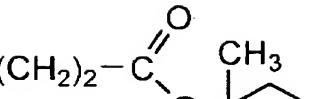
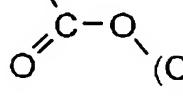
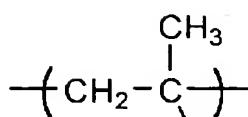
特2001-157367

【0167】

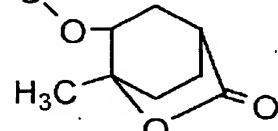
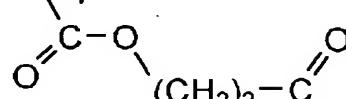
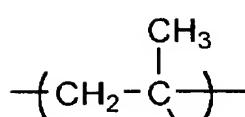
【化83】



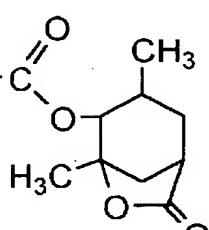
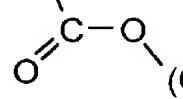
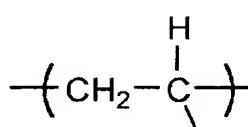
(Ib-35)



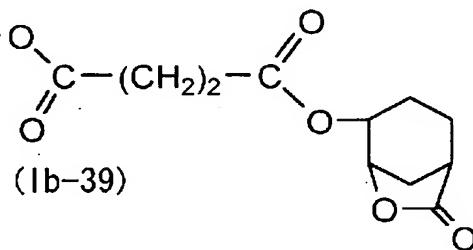
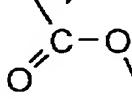
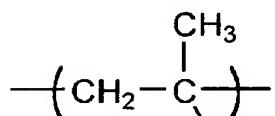
(Ib-36)



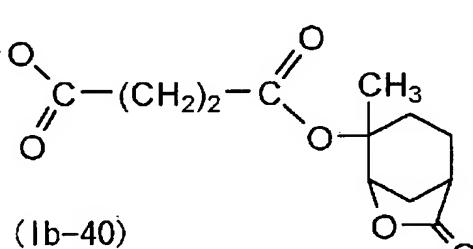
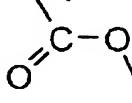
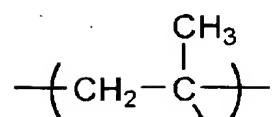
(Ib-37)



(Ib-38)



(Ib-39)

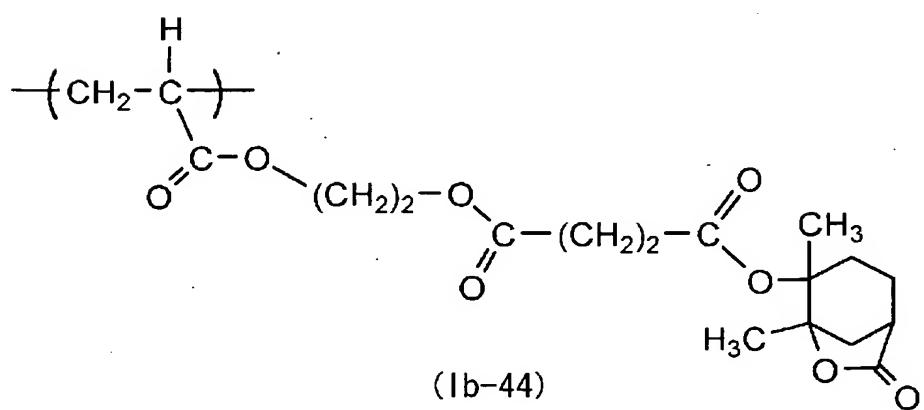
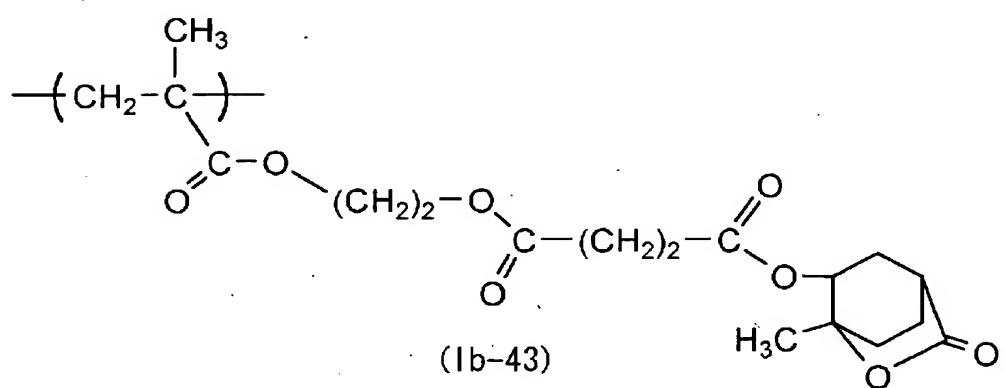
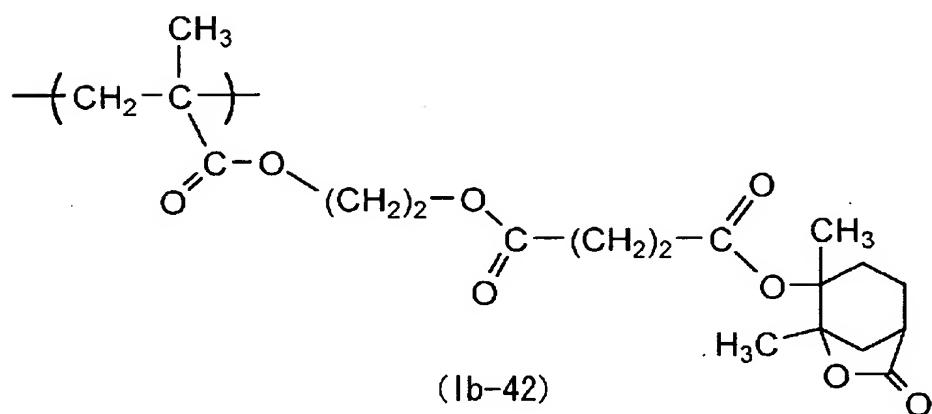
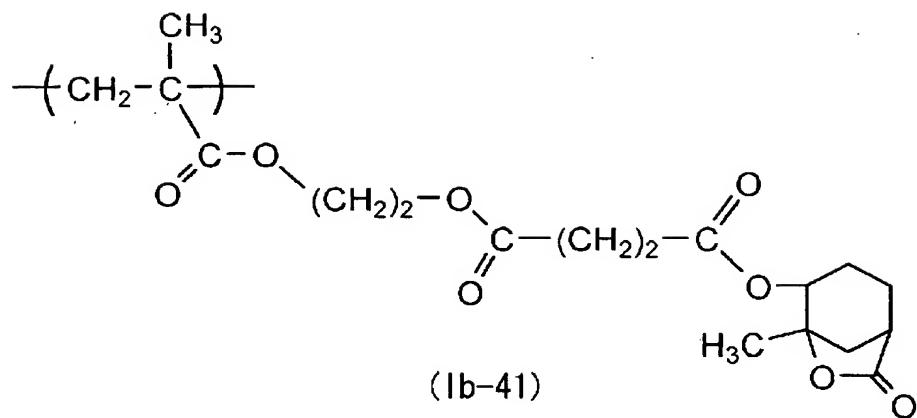


(Ib-40)

特2001-157367

【0168】

【化84】

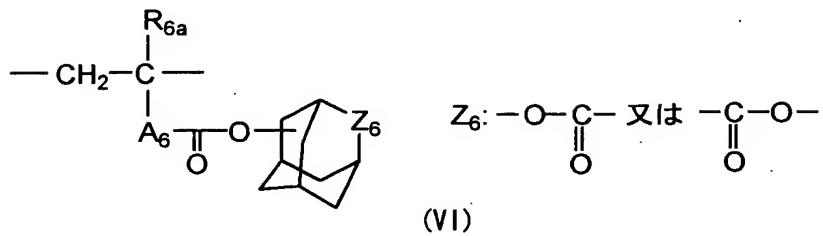


【0169】

また、本発明の酸分解性樹脂は、更に下記一般式 (VI) で表される繰り返し単位を含有することができる。

【0170】

【化85】



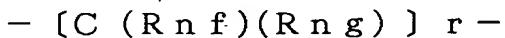
【0171】

一般式 (VI) において、 A_6 は単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

R_{6a} は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表す。

【0172】

一般式 (VI) において、 A_6 のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



上記式中、 $R_{n f}$ 、 $R_{n g}$ は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素

原子、沃素原子等を挙げることができる。rは1～10の整数である。

一般式(VI)において、A₆のシクロアルキレン基としては、炭素数3から10個のものが挙げられ、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等を挙げることができる。

【0173】

Z₆を含む有橋式脂環式環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～4)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数1～5)、アシル基(例えば、ホルミル基、ベンゾイル基)、アシロキシ基(例えば、プロピルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基)、アルキル基(好ましくは炭素数1～4)、カルボキシル基、水酸基、アルキルスルホニルスルファモイル基(-C(=O)N(H)SO₂CH₃等)が挙げられる。尚、置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～4)等で置換されていてもよい。

【0174】

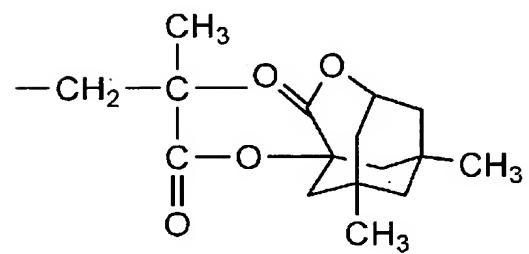
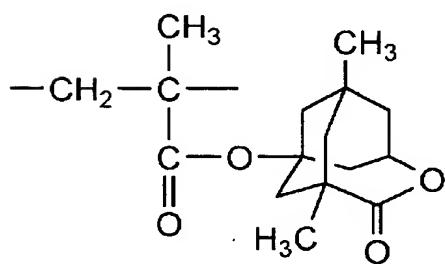
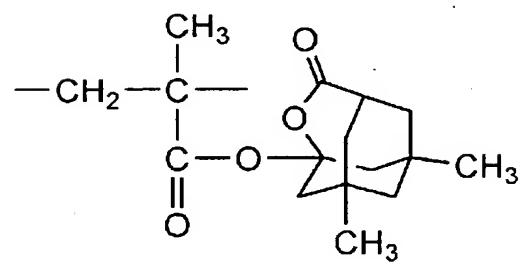
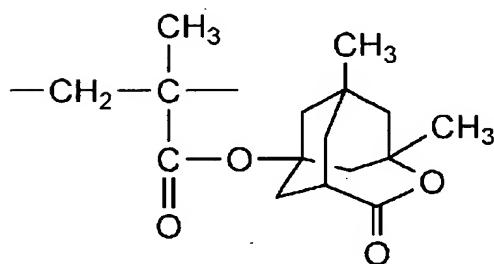
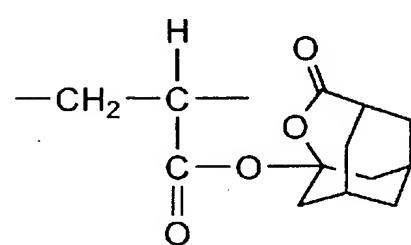
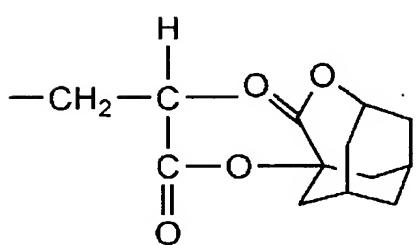
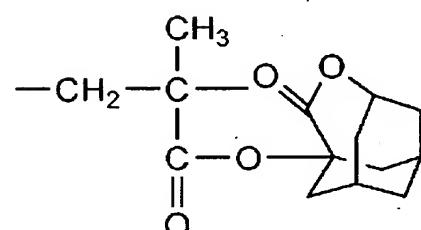
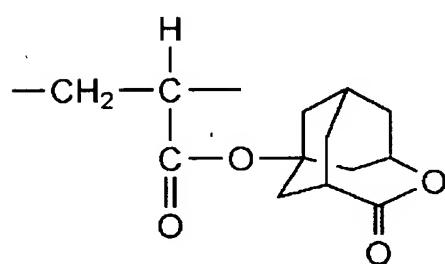
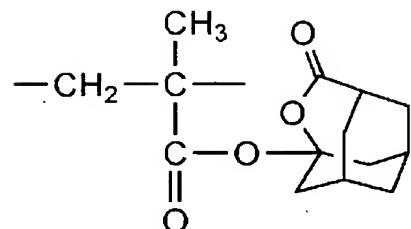
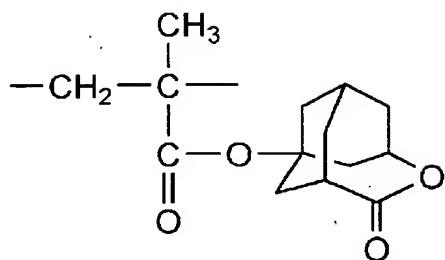
一般式(VI)において、A₆に結合しているエステル基の酸素原子は、Z₆を含む有橋式脂環式環構造を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよい。

【0175】

以下に、一般式(VI)で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

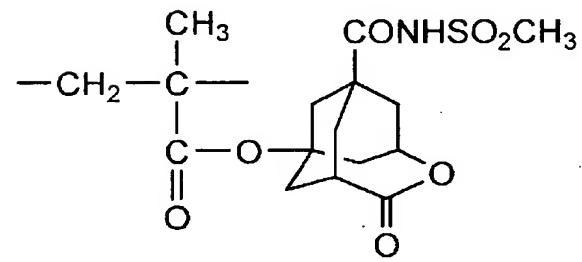
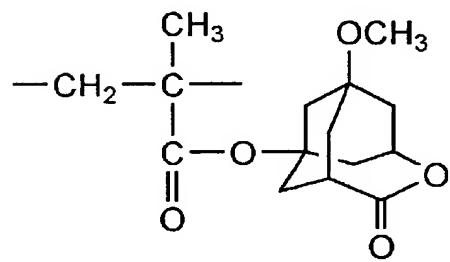
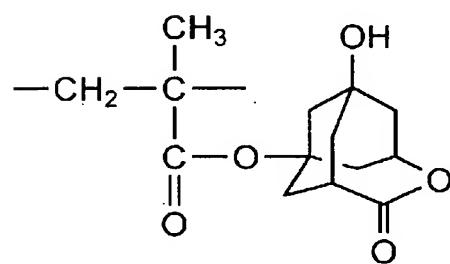
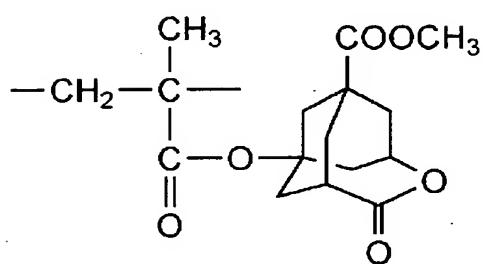
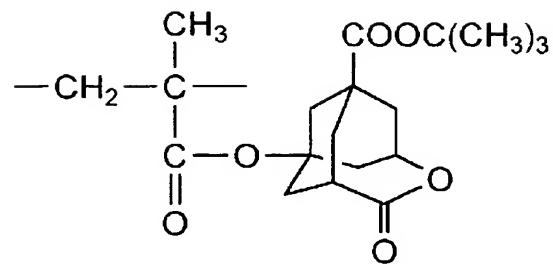
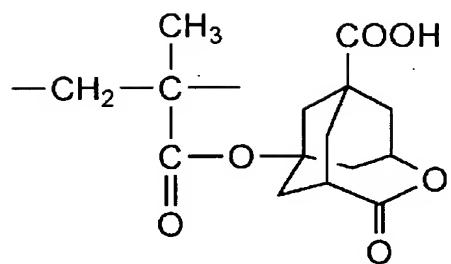
【0176】

【化 8 6】



[0177]

【化87】

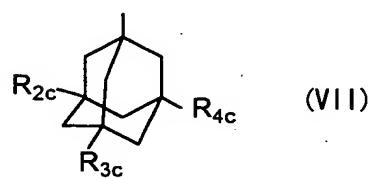


【0178】

更に、下記一般式 (VII) で表される基を有する繰り返し単位を含有してもよい。

【0179】

【化88】



【0180】

一般式 (VII) 中、 $\text{R}_{2c} \sim \text{R}_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。た

だし、 $R_2c \sim R_4c$ のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

【0181】

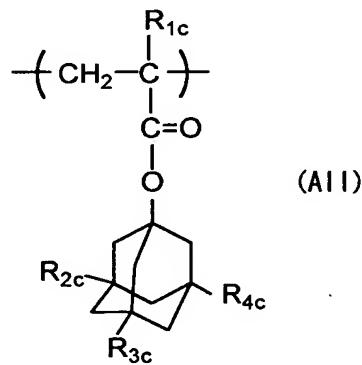
一般式(VII)で表される基は、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはジヒドロキシ体である。

【0182】

一般式(VII)で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式(II-A)又は(II-B)中の $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも1つが上記一般式(VI-I)で表される基を有するもの(例えば $-COOR_5$ の R_5 が一般式(V-1)～(V-4)で表される基を表す)、又は下記一般式(AII)で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0183】

【化89】



【0184】

一般式(AII)中、 R_1c は、水素原子又はメチル基を表す。

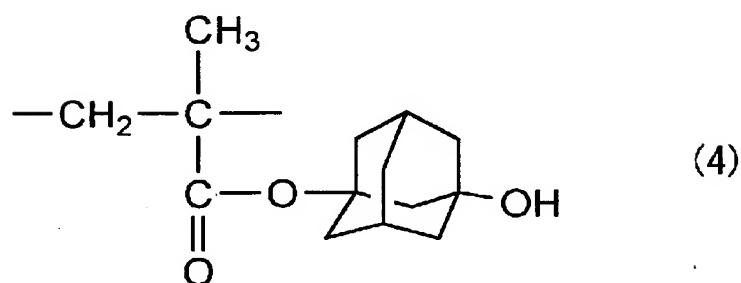
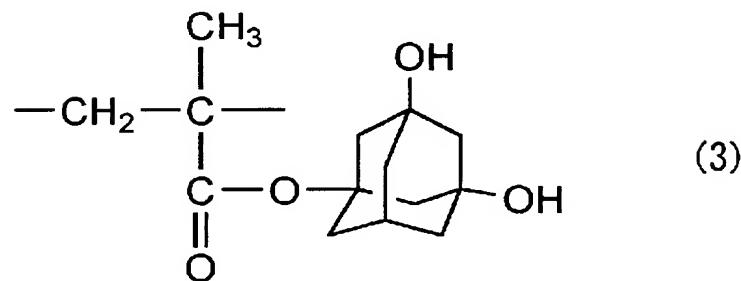
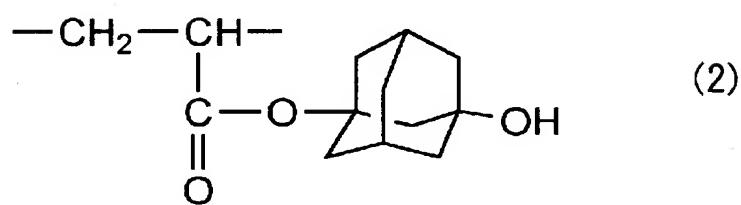
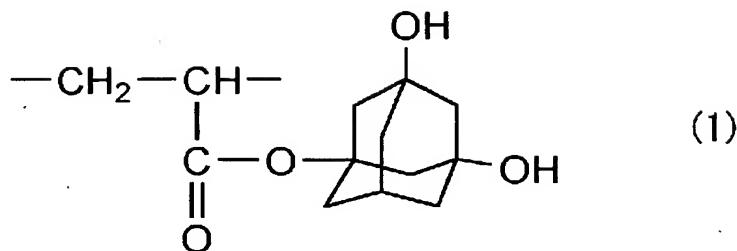
$R_2c \sim R_4c$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_2c \sim R_4c$ のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

【0185】

以下に、一般式(AII)で表される構造を有する繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0186】

【化90】

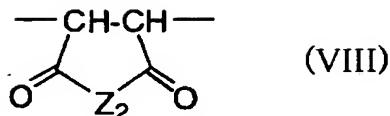


【0187】

更に、下記一般式 (VIII) で表される基を有する繰り返し単位を含有してもよい。

【0188】

【化91】



【0189】

一般式 (VIII) 中：

Z_2 は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{N}(\text{R}_{41})-$ を表す。ここで R_{41} は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は $-\text{OSO}_2-\text{R}_{42}$ を表す。 R_{42} は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。

【0190】

上記一般式 (VIII) に於いて、 Z_2 は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{N}(\text{R}_{41})-$ を表す。ここで R_{41} は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は $-\text{OSO}_2-\text{R}_{42}$ を表す。 R_{42} は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。

【0191】

上記 R_{41} 及び R_{42} におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。

上記 R_{41} 及び R_{42} におけるハロアルキル基としてはトリフルオロメチル基、ナノフルオロブチル基、ペンタデカフルオロオクチル基、トリクロロメチル基等を挙げることができる。上記 R_{42} におけるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。

【0192】

R_{41} 及び R_{42} としてのアルキル基及びハロアルキル基、 R_{42} としてのシクロアルキル基又は樟脳残基は置換基を有していてもよい。このような置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子）、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1

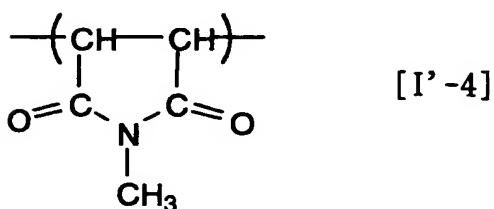
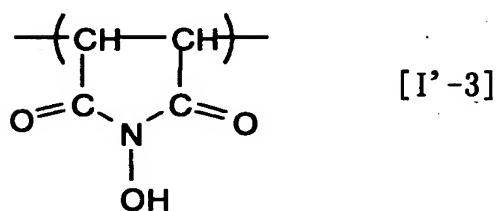
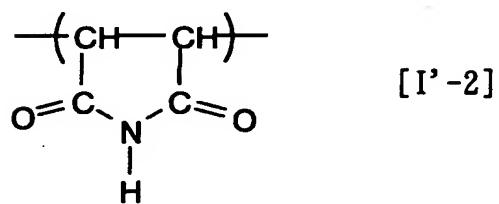
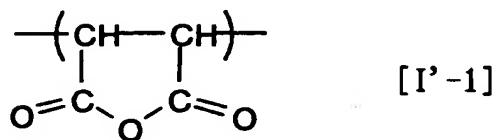
～4、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)、アシル基(好ましくは炭素数2～5、例えば、ホルミル基、アセチル基等)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2～5、例えばアセトキシ基)、アリール基(好ましくは炭素数6～14、例えばフェニル基)等を挙げることができる。

【0193】

上記一般式(VIII)で表される繰り返し単位の具体例として次の[I'-1]～[I'-7]が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

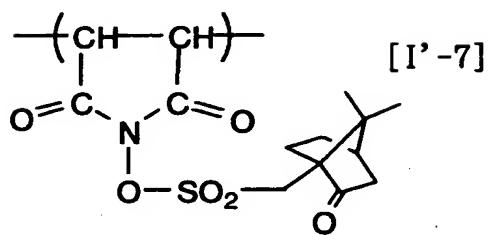
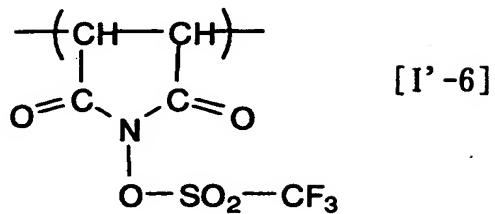
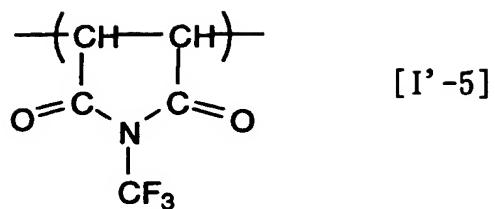
【0194】

【化92】



【0195】

【化93】



【0196】

(B) 成分である酸分解性樹脂は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッキング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を含有することができる。

【0197】

このような繰り返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

これにより、酸分解性樹脂に要求される性能、特に、

- (1) 塗布溶剤に対する溶解性、
- (2) 製膜性（ガラス転移点）、
- (3) アルカリ現像性、
- (4) 膜ベリ（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、
- (5) 未露光部の基板への密着性、

(6) ドライエッティング耐性、

等の微調整が可能となる。

このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【0198】

具体的には、以下の単量体を挙げることができる。

アクリル酸エステル類（好ましくはアルキル基の炭素数が1～10のアルキルアクリレート）：

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-*t*-オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2、2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等。

【0199】

メタクリル酸エステル類（好ましくはアルキル基の炭素数が1～10のアルキルメタアクリレート）：

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等。

【0200】

アクリルアミド類：

アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。）、N,N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等。

【0201】

メタクリルアミド類：

メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある）、N,N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等がある）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等。

【0202】

アリル化合物：

アリルエステル類（例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等）、アリルオキシエタノール等。

【0203】

ビニルエーテル類：

アルキルビニルエーテル（例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニ

ルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等。

【0204】

ビニルエステル類：

ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等。

【0205】

イタコン酸ジアルキル類：

イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。

フマール酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類；ジブチルフマレート等。

【0206】

その他クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等。

【0207】

その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共に重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【0208】

酸分解性樹脂において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッティング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0209】

本発明の酸分解性樹脂の好ましい態様としては、以下のものが挙げられる。

(1) 上記一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を含有するもの (側鎖型)

(2) 一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位を含有するもの（主鎖型）

但し、(2)においては例えば、更に以下のものが挙げられる。

(3) 一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位、無水マレイン酸誘導体及び

(メタ) アクリレート構造を有するもの（ハイブリッド型）

【0210】

酸分解性樹脂中、一般式 (p I) ~ (p VI) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中 30 ~ 70 モル% が好ましく、より好ましくは 35 ~ 65 モル%、更に好ましくは 40 ~ 60 モル% である。

酸分解性樹脂中、一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中 10 ~ 60 モル% が好ましく、より好ましくは 15 ~ 55 モル%、更に好ましくは 20 ~ 50 モル% である。

【0211】

また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し構造単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、上記一般式 (p I) ~ (p VI) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し構造単位と上記一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位の合計した総モル数に対して 99 モル% 以下が好ましく、より好ましくは 90 モル% 以下、さらに好ましくは 80 モル% 以下である。

本発明の組成物が ArF 露光用であるとき、ArF 光への透明性の点から樹脂は芳香族基を有さないことが好ましい。

【0212】

本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括あるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均一とした後、窒

素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は20重量%以上であり、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上である。反応温度は10°C～150°Cであり、好ましくは30°C～120°C、さらに好ましくは50～100°Cである。

【0213】

本発明に係る樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000～200,000である。重量平均分子量が1,000未満では耐熱性やドライエッキング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

【0214】

本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物において、本発明に係わる全ての樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中40～99.99重量%が好ましく、より好ましくは50～99.97重量%である。

【0215】

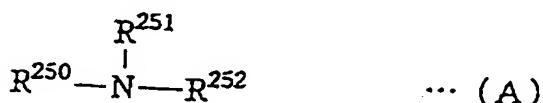
《(C) 塩基性化合物》

本発明のポジ型感光性組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、(C) 塩基性化合物を含有することが好ましい。

好ましい構造として、下記式(A)～(E)で示される構造を挙げることができる。

【0216】

【化94】

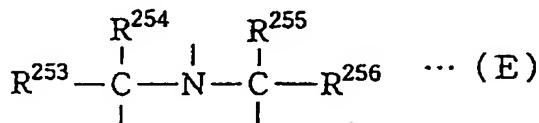
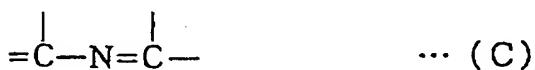


【0217】

ここでR²⁵⁰、R²⁵¹及びR²⁵²は、各々独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6アミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここでR²⁵⁰とR²⁵¹は互いに結合して環を形成してもよい。

【0218】

【化95】



【0219】

(式中、R²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵及びR²⁵⁶は、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基を示す)。

好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられ、モノ、ジ、トリアルキルアミン、置換もしくは未置換のアニリン、置換もしくは未置換のピペリジン、モノあるいはジエタノールアミン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基

、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0220】

好ましい化合物としては、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3, -テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、トリ(n-ブチル)アミン、トリ(n-オクチル)アミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-ヒドロキシエチルピペリジン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、N-シクロヘキシル-N'-モルホリノエチルチオ尿素等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0221】

更に好ましい化合物として、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルホリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン、置換もしくは未置換のピペリジンを挙げることができる。更に、イミダゾール構造、ジア

ザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造を有する化合物、アニリン化合物を挙げることができる。

【0222】

イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、2、4、5-トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール等があげられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては1、4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、1、5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノナ-5-エン、1、8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカ-7-エンなどがあげられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としてはトリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、2-オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス(t-ブチルフェニル)スルホニウムヒドロキシド、ビス(t-ブチルフェニル)ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフェニウムヒドロキシド、2-オキソプロピルチオフェニウムヒドロキシドなどがあげられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としてはオニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン-1-カルボキシレート、パーフロロアルキルカルボキシレート等があげられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としてはトリエチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミンなどの無置換アルキルアミン、トリエタノールアミン、N-ヒドロキシエチルピペリジンなど水酸基の置換したアルキルアミンを挙げることができる。アニリン化合物としては、2,6-ジイソプロピルアニリン、N,N-ジメチルアニリン等を挙げることができる。いずれも例示の具体例に限定されるものではない。

【0223】

これらの(C)塩基性化合物は、単独であるいは2種以上で用いられる。(C)塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物の固形分を基準として、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では上記塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超

えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0224】

《(D) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤》

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッソ原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤）のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

本発明のポジ型感光性組成物が上記（D）界面活性剤とを含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

これらの（D）界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、（新秋田化成（株）製）、フロラードFC430、431（住友スリーエム（株）製）、メガファックF171、F173、F176、F189、R08（大日本インキ（株）製）、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106（旭硝子（株）製）、トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げができる。またポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0225】

界面活性剤の使用量は、ポジ型感光性組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2重量%、より好ましくは0.001～1重量%である。

【0226】

《(E) 有機溶剤》

本発明の感光性組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤に溶解して用いる。

使用し得る有機溶剤としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

【0227】

本発明においては、有機溶剤として構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用することが好ましい。これによりレジスト液保存時のパーティクル発生を軽減することができる。

水酸基を含有する溶剤としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル等を挙げることができ、これらの内でプロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルが特に好ましい。

水酸基を含有しない溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサン、酢酸ブチル、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これらの内で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノンが最も好ましい。

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比（重量）は、1／99～99／1、好ましくは10／90～90／10、更に好ましくは20／80～60／40である。水酸基を含有しない溶剤を50重量%以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

【0228】

《《(F)酸分解性溶解阻止化合物》》

本発明のポジ型感光性組成物は、(F)酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有し、分子量3000以下の溶解阻止低分子化合物（以下、「(F)酸分解性溶解阻止化合物」ともいう）を含有することが好ましい。

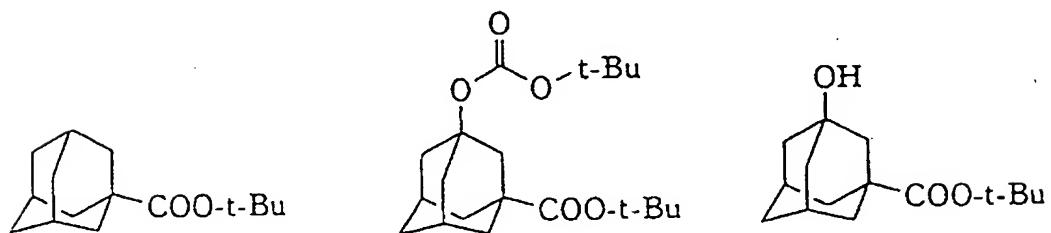
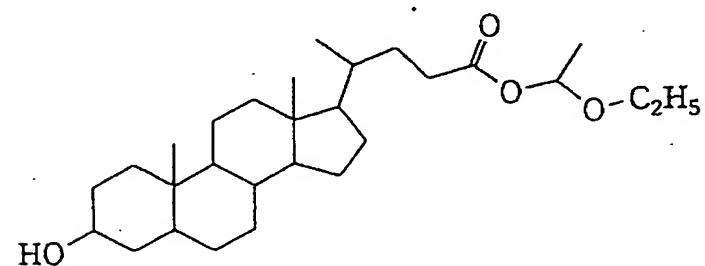
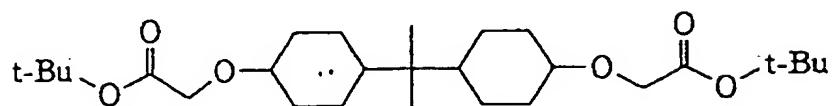
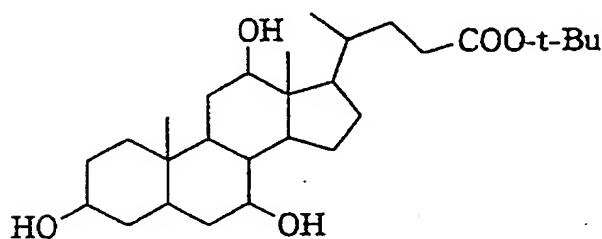
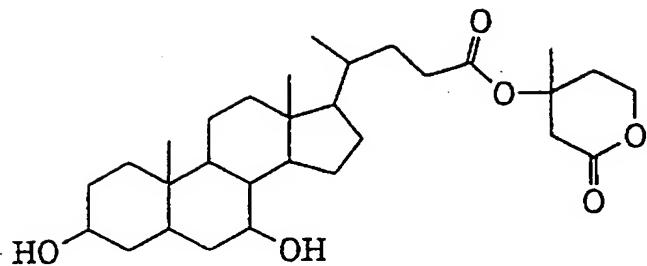
特に220nm以下の透過性を低下させないため、Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996)に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を含有する脂環族又は脂肪族化合物が(F)酸分解性溶解阻止化合物として好ましい。酸分解性基、脂環式構造としては、上記酸分解性樹脂のところで説明したものと同様のものが挙げられる。

(F)酸分解性溶解阻止化合物の添加量は、ポジ型感光性組成物の全組成物の固形分に対し、好ましくは3～50重量%であり、より好ましくは5～40重量%である。

以下に(F)酸分解性溶解阻止化合物の具体例を示すが、これらに限定されない。

【0229】

【化96】



【0230】

《(G) アルカリ可溶性樹脂》

本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、酸分解性基を含有していない、(D)水に不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂を含有することができ、これにより感度が向上する。

本発明においては、分子量1000～20000程度のノボラック樹脂類、分子量3000～50000程度のポリヒドロキシスチレン誘導体をこのような樹脂として用いることができるが、これらは250nm以下の光に対して吸収が大きいいため、一部水素添加して用いるか、又は全樹脂量の30重量%以下の量で使用するのが好ましい。

また、カルボキシル基をアルカリ可溶性基として含有する樹脂も用いることができる。カルボキシル基を含有する樹脂中にはドライエッティング耐性向上のために単環、又は多環の脂環炭化水素基を有していることが好ましい。具体的には酸分解性を示さない脂環式炭化水素構造を有するメタクリル酸エステルと(メタ)アクリル酸の共重合体あるいは末端にカルボキシル基を有する脂環炭化水素基の(メタ)アクリル酸エステルの樹脂などを挙げることができる。

【0231】

《その他の添加剤》

本発明のポジ型感光性組成物には、必要に応じてさらに染料、可塑剤、上記(D)成分以外の界面活性剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

本発明で使用できる現像液に対する溶解促進性化合物は、フェノール性OH基を2個以上、又はカルボキシ基を1個以上有する分子量1,000以下の低分子化合物である。カルボキシ基を有する場合は上記と同じ理由で脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。

これら溶解促進性化合物の好ましい添加量は、(B)酸の作用により分解し、アルカリ現像液中の溶解度が増大する樹脂に対して2～50重量%であり、さらに好ましくは5～30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ま

しくない。

【0232】

このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物の具体例としてはコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸などのステロイド構造を有するカルボン酸誘導体、アダマンタンカルボン酸誘導体、アダマンタンジカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0233】

本発明においては、上記(D)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0234】

《使用方法》

本発明の感光性組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、次のように所定の支持体上に塗布して用いる。

すなわち、上記感光性組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーティング等の適当な塗布方法により塗布する。

塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像する。このようにすると、良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外線である。具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0235】

現像工程では、現像液を次のように用いる。感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

さらに、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0236】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲は実施例によっていささかも制限されない。

【0237】

<酸発生剤の合成例>

合成例（1）：フェナシルテトラヒドロチオフェニウムパーフロロブタンスルホネート（III-1）の合成

テトラヒドロチオフェン53.2gをアセトニトリル400mlに溶解させ、この溶液にフェナシルブロミド100gをアセトニトリル300mlに溶解させたものをゆっくり加えた。室温で3時間攪拌すると粉体が析出した。反応液を酢酸エチル1500mlに注ぎ、粉体をろ取乾燥するとフェナシルテトラヒドロチオフェニウムブロミド137gが得られた。

パーフロロブタンスルホン酸カリウム60gを水200ml、メタノール200mlの混合溶剤に溶解させ、これにフェナシルテトラヒドロチオフェニウムブロミド49.5gを水300mlに溶解させたものを加えた。この水溶液をクロロホルム200mlで2回抽出し、有機相を水洗、濃縮すると粗生成物が得られた。これに蒸留水300mlを加え、100°Cで30分加熱した後冷却すると固体が析出した。固体をろ取、ジイソプロピルエーテルでリスラリーするとフェナシルテトラヒドロチオフェニウムパーフロロブタンスルホネート77gが得られた。

【0238】

合成例（2）：フェナシルテトラヒドロチオフェニウムパーフロロオクタンスルホネート（III-3）の合成

フェナシルテトラヒドロチオフェニウムブロミドを上記と同様の操作を行ってパーフロロオクタンスルホン酸と塩交換することによって合成した。

合成例（3）：フェナシルテトラヒドロチオフェニウムトリフロロメタンスルホネート（III-2）の合成

フェナシルテトラヒドロチオフェニウムブロミドを上記と同様の操作を行ってトリフロロメタンスルホン酸と塩交換することによって合成した。

他の化合物についても対応するフェナシルハロゲニドとスルフィド化合物を反応させてフェナシルスルホニウムハロゲニドを合成した後、スルホン酸（塩）と塩交換することによって合成した。

【0239】

合成例(4)：酸発生剤(II-11)の合成

テトラヒドロチオフェン11. 8gをアセトニトリル100mlに溶解させ、この溶液に1-ブロモ-3, 3-ジメチル-2-ブタノン20gをゆっくり加えた。室温で2日間攪拌すると粉体が析出した。反応液に酢酸エチル100mlを加えた後、粉体をろ取し、酢酸エチルで洗浄、乾燥すると2-オキソ-3, 3-ジメチルブチルテトラヒドロチオフェニウムプロミド24gが得られた。

パーフロロブタンスルホン酸カリウム10gを水500ml、メタノール100mlの混合溶剤に溶解させ、これに2-オキソ-3, 3-ジメチルブチルテトラヒドロチオフェニウムプロミド7. 75gをメタノール50mlに溶解させたものを加えた。この水溶液をクロロホルム100mlで2回抽出し、有機相を水洗、濃縮すると油状物が得られた。これに酢酸エチルを加えて再濃縮すると固体状物が得られ、これをろ取、ジイソプロピルエーテルでリスラリーすると2-オキソ-3, 3-ジメチルブチルテトラヒドロチオフェニウムパーフロロブタンスルホネート9gが得られた。

【0240】

2-オキソシクロヘキシルメチル(2-ノルボルニル)スルホニウムトリフロロメタンスルホネート(II-4)は、特開平8-27102号公報、合成例1の方法を用いて合成した。

他の芳香環を有さないスルホニウム塩系酸発生剤は、対応するスルフィド化合物とハロゲン化アルキルを反応させてスルホニウムハロゲニドを合成した後、スルホン酸(塩)と塩交換することによって合成した。

【0241】

<樹脂の合成例>

合成例(1) 樹脂(1)の合成(側鎖型)

2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート、ブチロラクトンメタクリレートを55/45の割合で仕込みメチルエチルケトン/テトラヒドロフラン=5/5に溶解し、固形分濃度20%の溶液100mLを調製した。この溶液に和光純薬製V-65を2mol%加え、これを窒素雰囲気下、4時間かけて60℃に加

熱したメチルエチルケトン 10 mL に滴下した。滴下終了後、反応液を4時間加熱、再度 V-65 を 1 mol 1% 添加し、4時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水 / ISO プロピルアルコール = 1 / 1 の混合溶媒 3 L に晶析、析出した白色粉体である樹脂 (1) を回収した。

C¹³NMR から求めたポリマー組成比は 46 / 54 であった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 10700 であった。

【0242】

上記合成例 (1) と同様の操作で樹脂 (2) ~ (15) を合成した。

以下に上記樹脂 (2) ~ (15) の組成比、分子量を示す。(繰り返し単位 1、2、3、4 は構造式の左からの順番である。)

【0243】

【表1】

表1

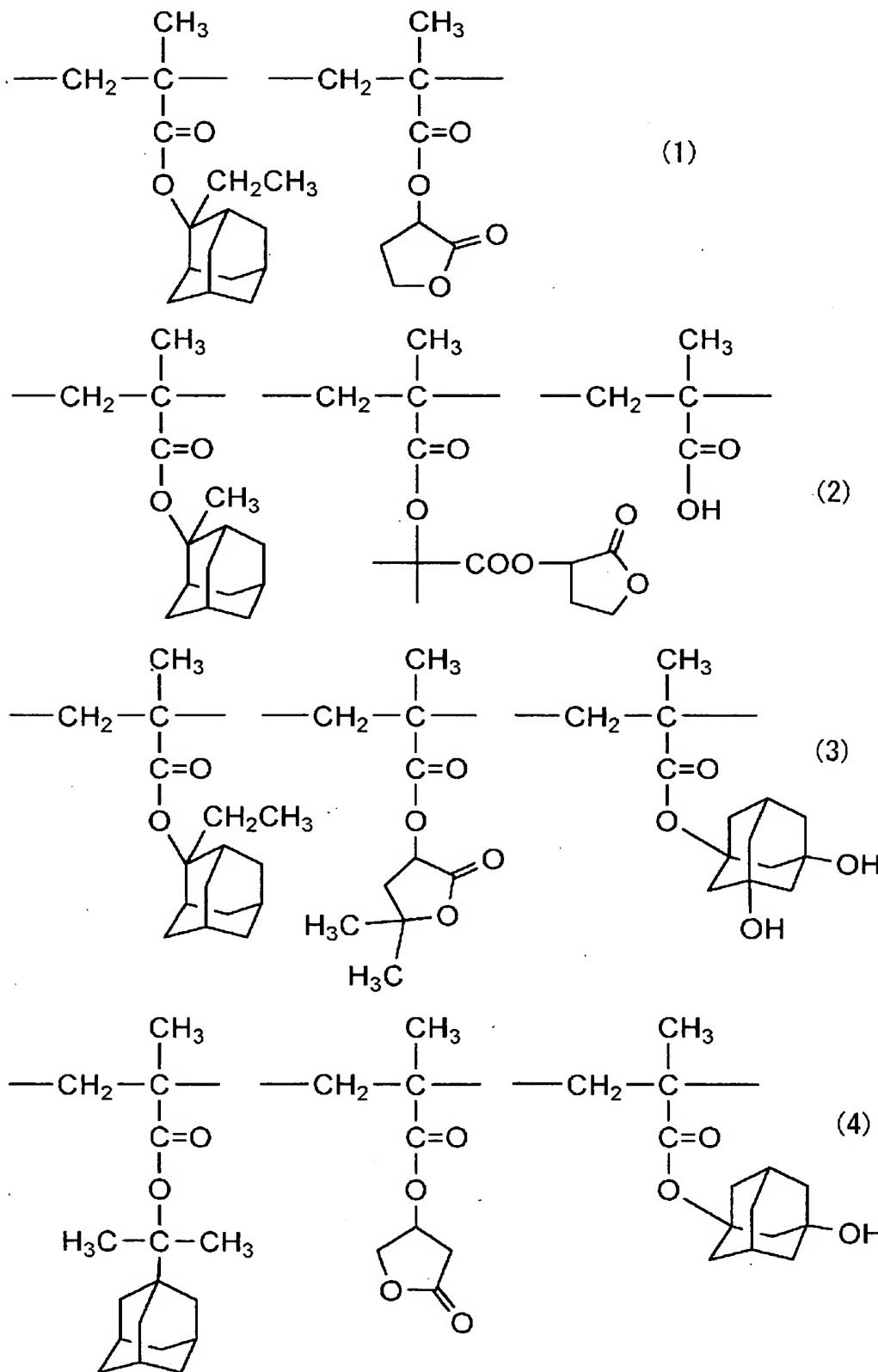
樹脂	繰り返し単位 1 (mol%)	繰り返し単位 2 (mol%)	繰り返し単位 3 (mol%)	繰り返し単位 4 (mol%)	分子量
2	53	40	7		13400
3	46	34	20		9400
4	42	31	27		8300
5	49	42	9		9900
6	42	30	28		10300
7	39	35	26		8900
8	46	22	30	2	12900
9	42	20	32	6	11600
10	46	42	12		9200
11	38	32	30		11300
12	42	18	38	2	13800
13	38	31	29	2	11100
14	50	31	19		11700
15	35	6	16	43	13200

【0244】

また、以下に上記樹脂 (1) ~ (15) の構造を示す。

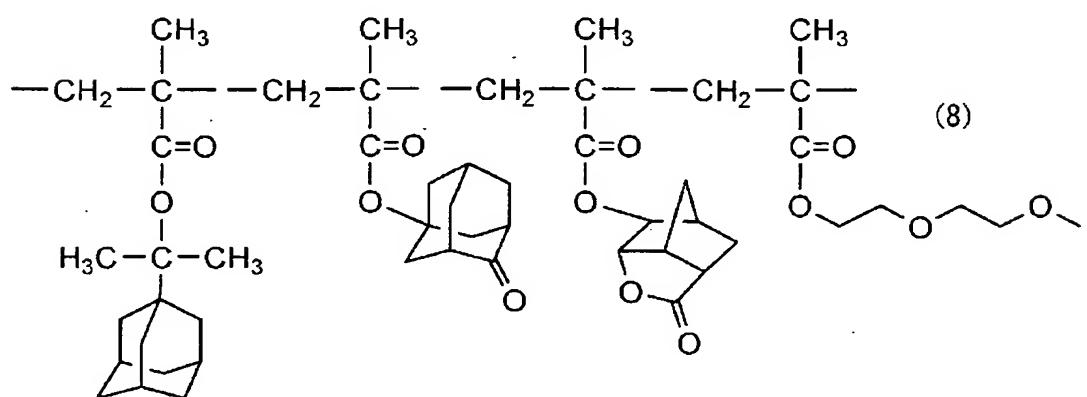
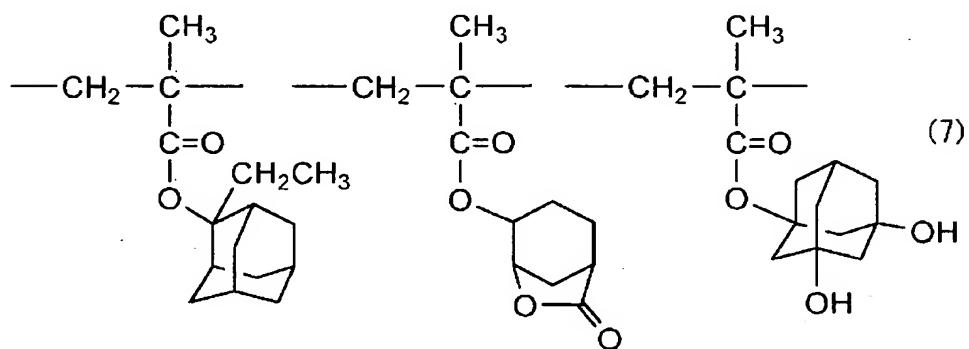
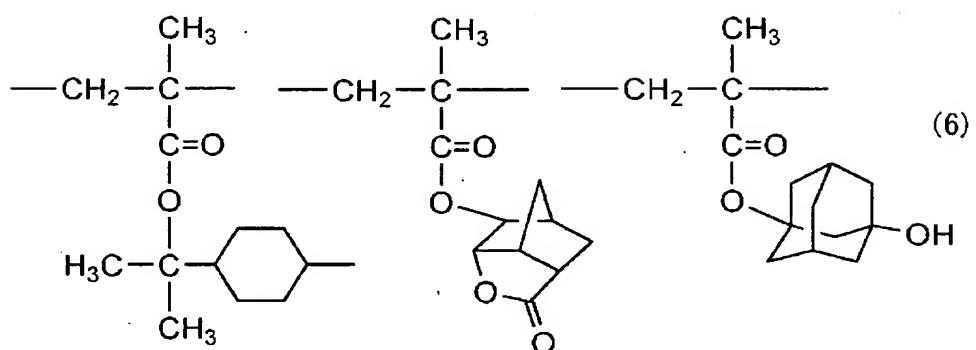
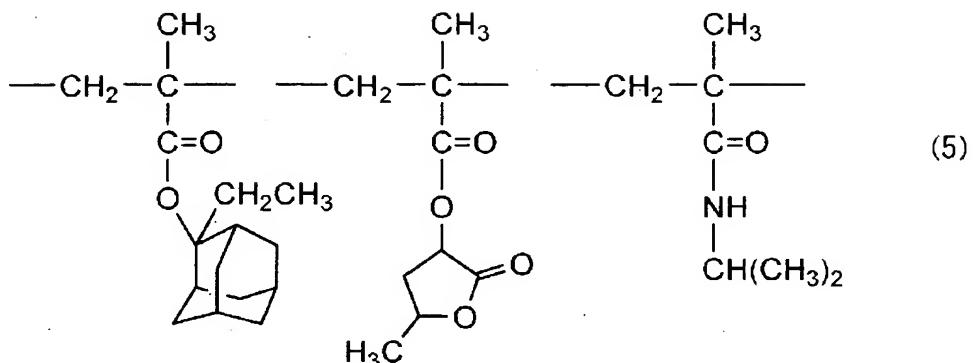
【0245】

【化97】



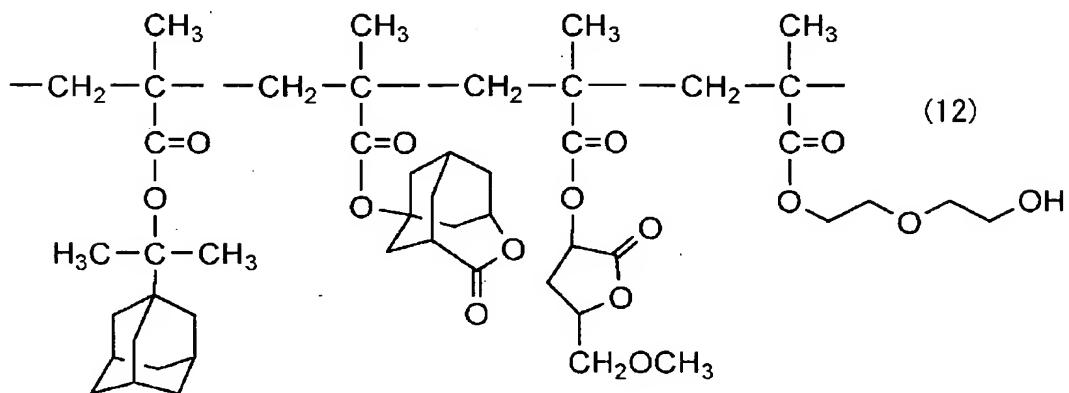
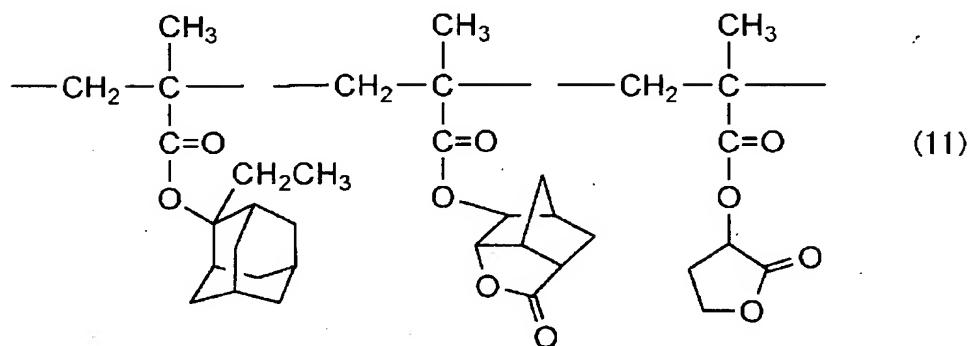
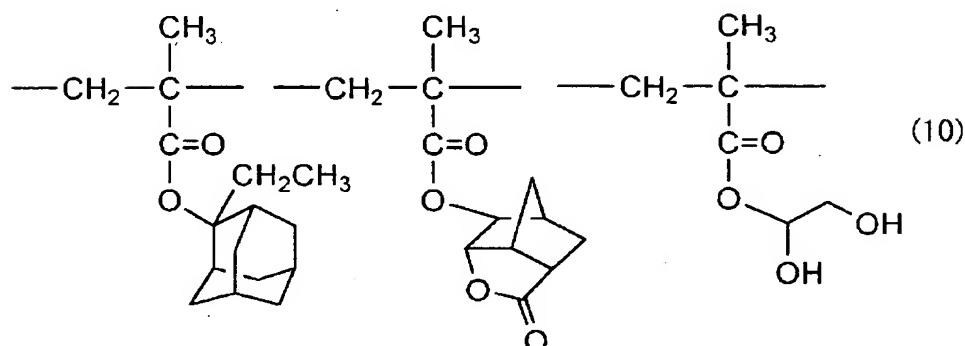
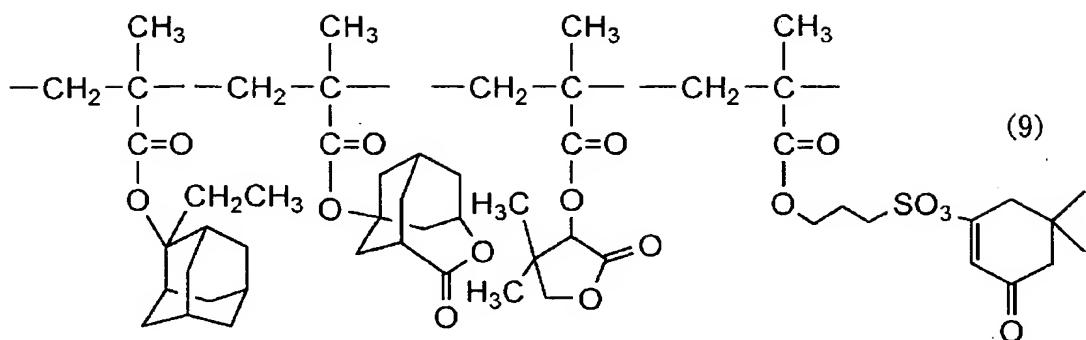
【0246】

【化98】



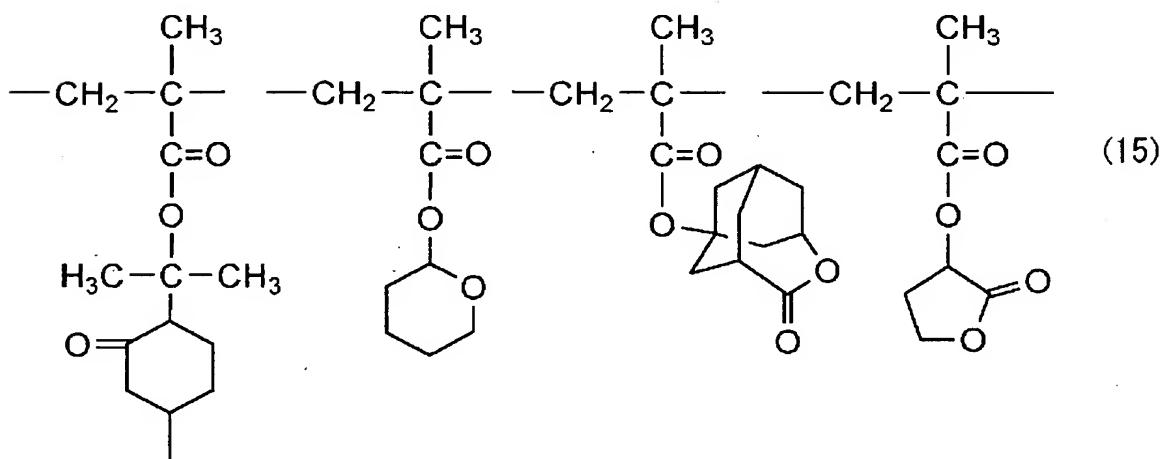
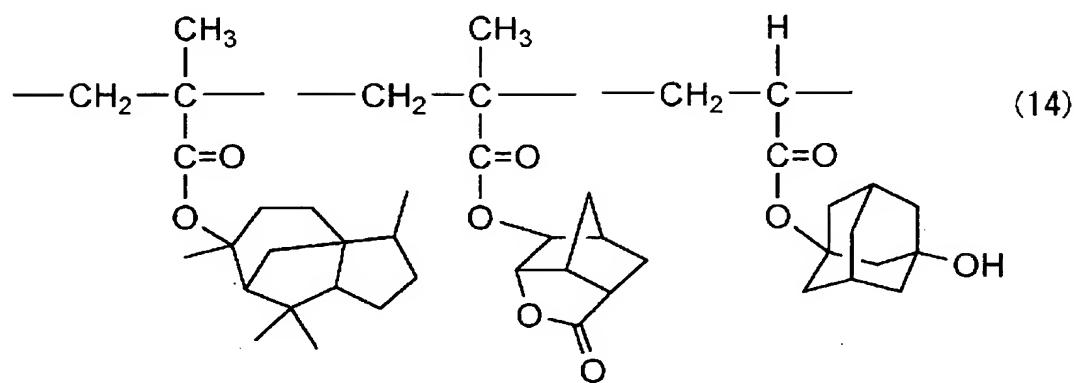
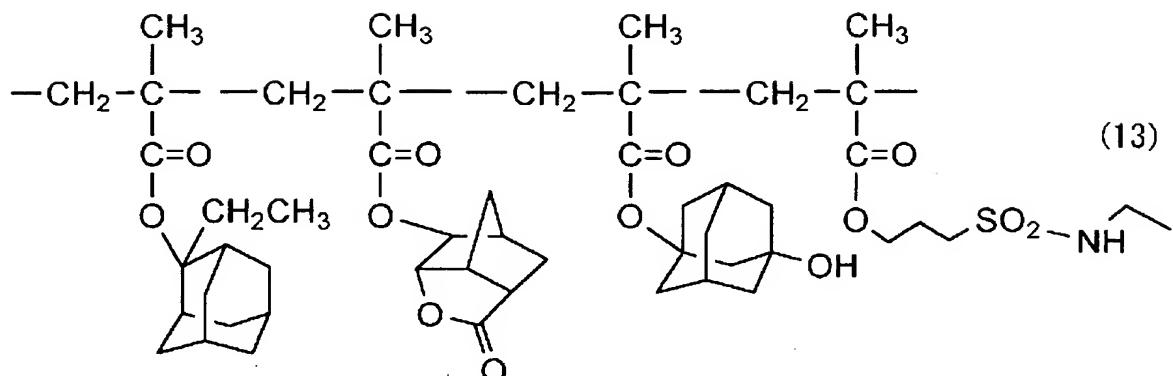
【0247】

【化99】



【0248】

【化100】



【0249】

合成例(2) 樹脂(16)の合成(主鎖型)

ノルボルネンカルボン酸tブチルエステル、ノルボルネンカルボン酸ブチロラクトンエステルと無水マレイン酸(モル比40/10/50)およびTHF(反応温度60重量%)をセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下60℃で加熱し

た。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を2m
ol%加え反応を開始させた。12時間加熱した。得られた反応混合物をテトラ
ヒドロフランで2倍に稀釀した後、ヘキサン/イソプロピルアルコール=1/1
の混合溶液に投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出し、乾
燥、目的物である樹脂(16)を得た。

得られた樹脂(16)のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレ
ン換算で8300(重量平均)であった。また、NMRスペクトルより樹脂(16)
のノルボルネンカルボン酸tブチルエステル/ノルボルネンカルボン酸ブチロ
ラクトンエステル/無水マレイン酸繰り返し単位のモル比は42/8/50であ
ることを確認した。

【0250】

合成例(2)と同様の方法で以下、樹脂(17)~(27)を合成した。
以下に上記樹脂(17)~(27)の組成比、分子量を示す。(脂環オレフィン
単位1、2、3は構造式の左からの順番である。)

【0251】

【表2】

表2

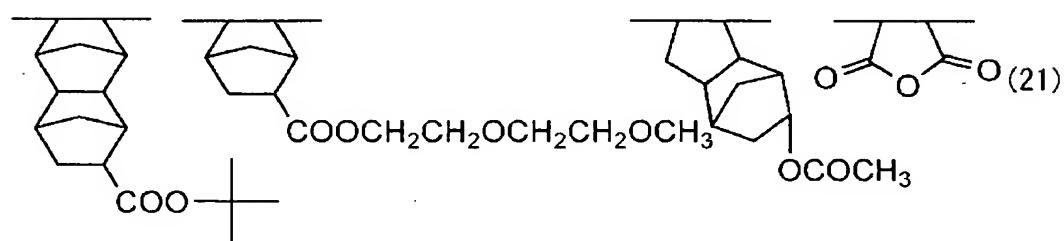
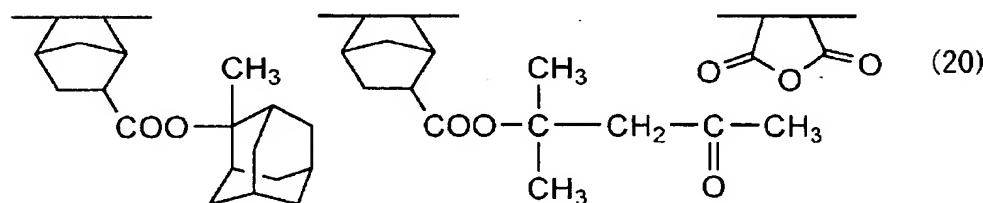
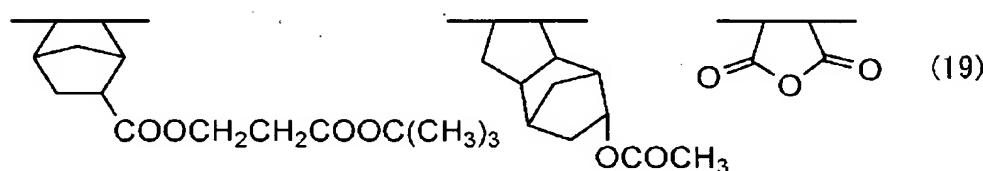
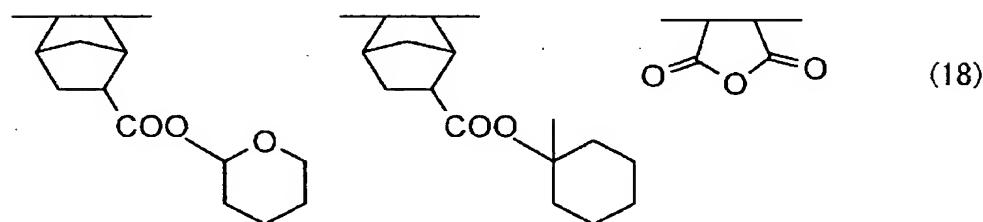
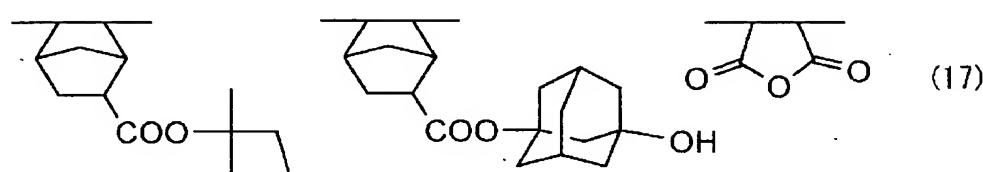
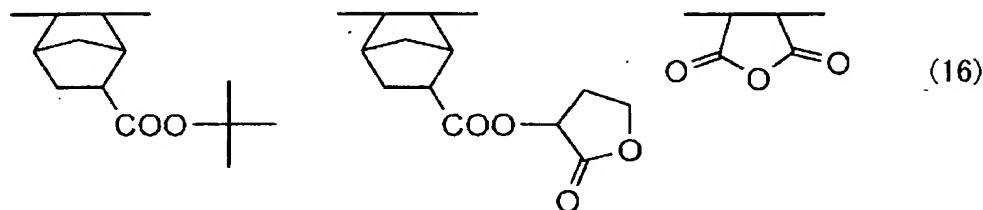
樹脂	脂環オレフィン 単位1(mol%)	脂環オレフィン 単位2(mol%)	脂環オレフィン 単位3(mol%)	無水マレイン酸 (mol%)	分子量
17	35	15		50	8200
18	20	30		50	8600
19	36	14		50	9100
20	31	19		50	7900
21	35	5	10	50	8300
22	33	17		50	8500
23	38	12		50	8900
24	31	6	13	50	8100
25	33	7	10	50	9100
26	40	10		50	9300
27	34	16		50	8800

【0252】

また、以下に上記樹脂(16)～(27)の構造を示す。

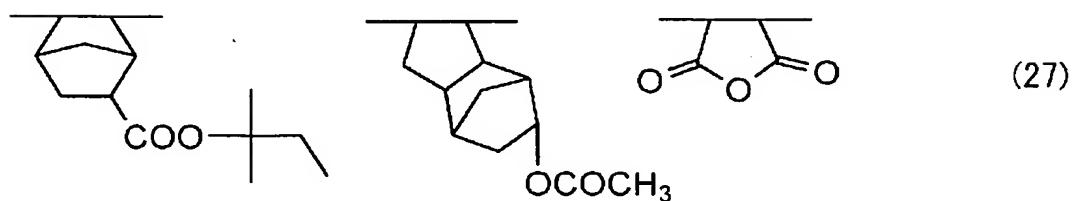
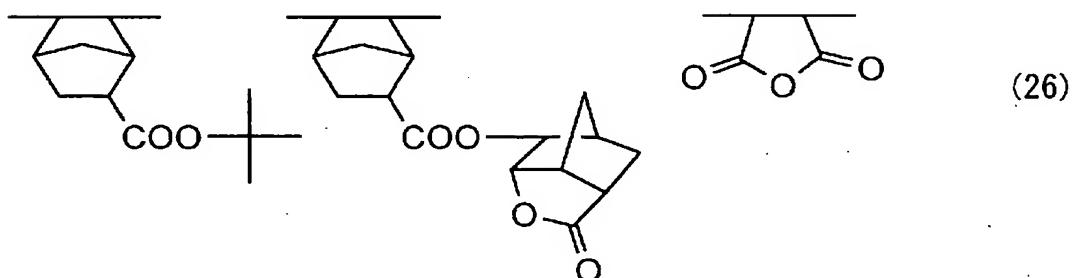
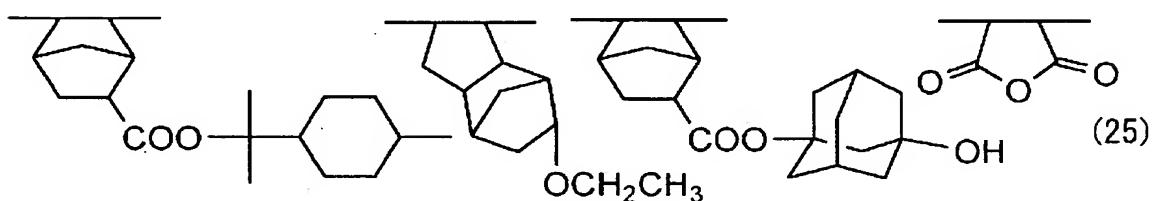
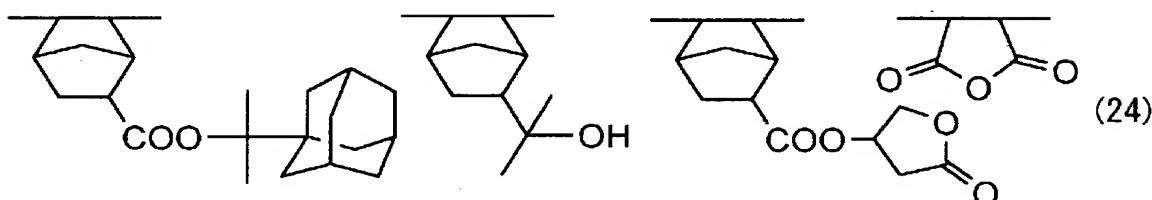
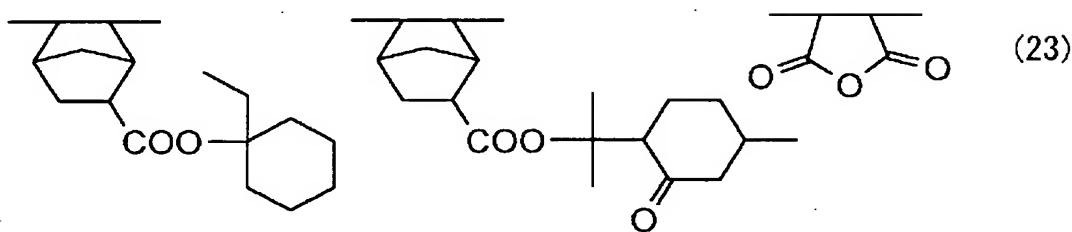
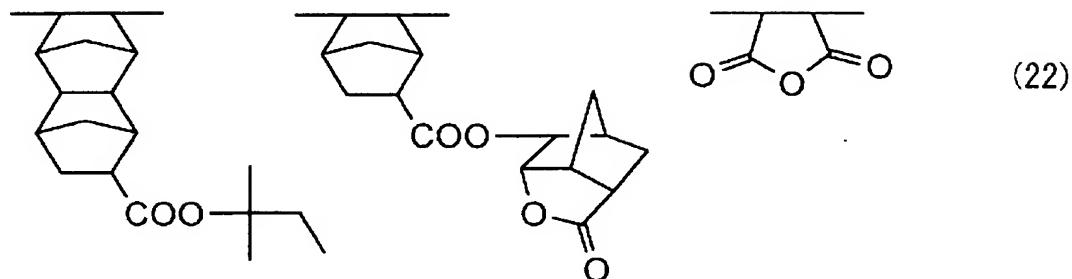
【0253】

【化101】



【0254】

【化102】



【0255】

合成例(3) 樹脂(28)の合成(ハイブリッド型)

ノルボルネン、無水マレイン酸、*t*ブチルアクリレート、2-メチルシクロヘキシル-2-プロピルアクリレートをモル比で35/35/20/10で反応容器に仕込み、テトラヒドロフランに溶解し、固体分60%の溶液を調製した。これを窒素気流下65℃で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を1mol%加え反応を開始させた。8時間加熱した後、反応混合物をテトラヒドロフランで2倍に稀釈した後、反応混合液の5倍容量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出し、これをメチルエチルケトンに溶解し、5倍容量のヘキサン/*t*-ブチルメチルエーテル=1/1混合溶媒に再沈し、析出した白色粉体を濾取、乾燥、目的物である樹脂(28)を得た。

得られた樹脂(28)のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で12100(重量平均)であった。また、NMRスペクトルより樹脂(1)の組成は本発明のノルボルネン/無水マレイン酸/*t*ブチルアクリレート/2-メチルシクロヘキシル-2-プロピルアクリレートをモル比で32/39/19/10であった。

【0256】

合成例(3)と同様の方法で以下、樹脂(29)～(41)を合成した。

以下に上記樹脂(29)～(41)の組成比、分子量を示す。

【0257】

【表3】

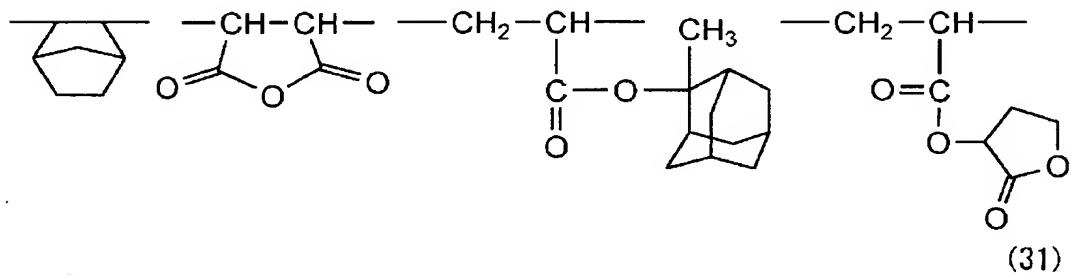
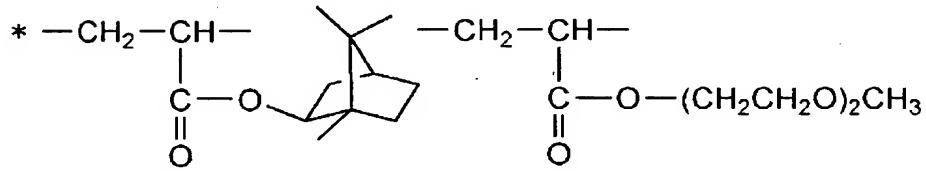
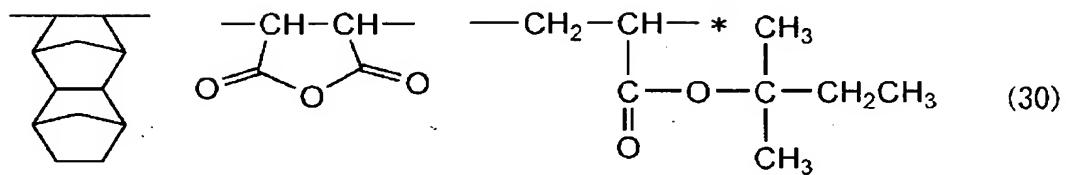
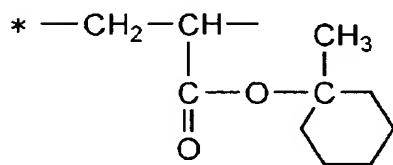
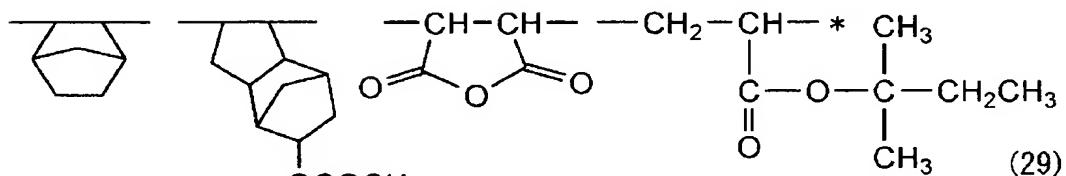
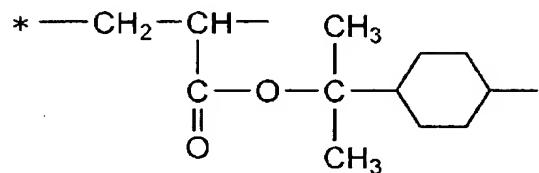
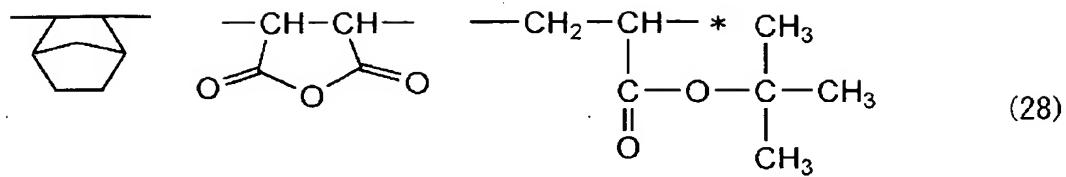
樹脂	ノルボルネン類	酸無水物	(メタ)アクリレート	Mw
29	20/15	40	15/10	11900
30	32	37	20/8/3	10500
31	16	21	36/27	13900
32	15	22	34/29	12300
33	17	20	33/30	12400
34	18	24	32/26	13000
35	15	19	36/30	12700
36	15	20	29/10/26	13100
37	17	21	31/31	12800
38	18	17/3	30/32	13300
39	16	19	31/12/11/11	12600
40	20	22	58	14700
41	23	28	35/14	13300

【0258】

また、以下に上記樹脂（28）～（41）の構造を示す。

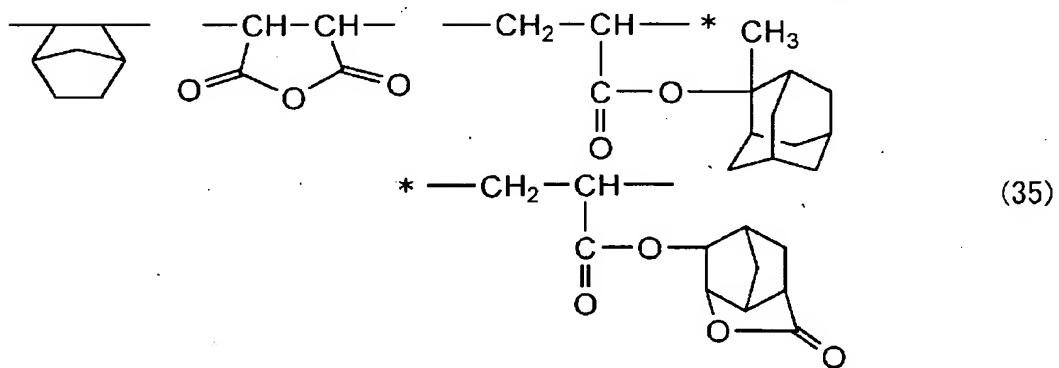
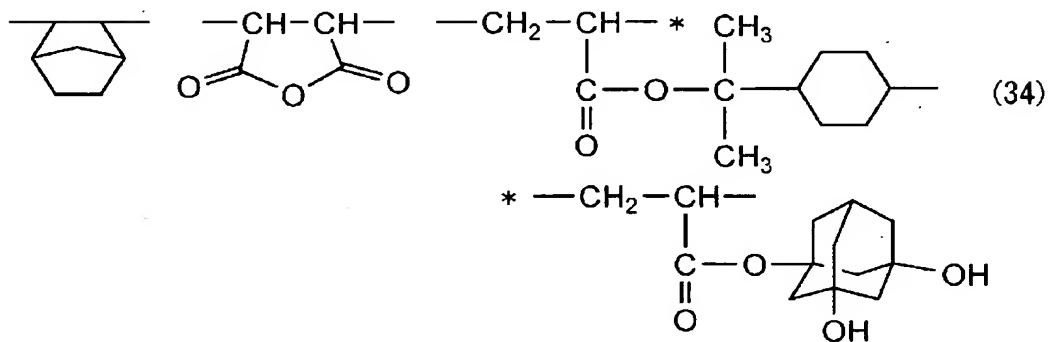
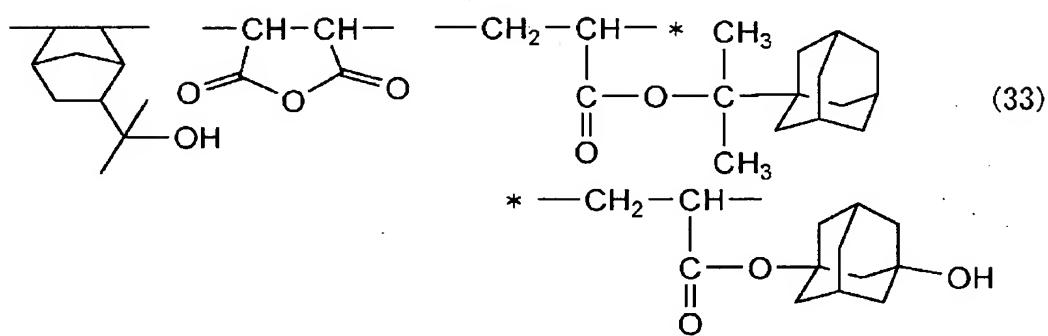
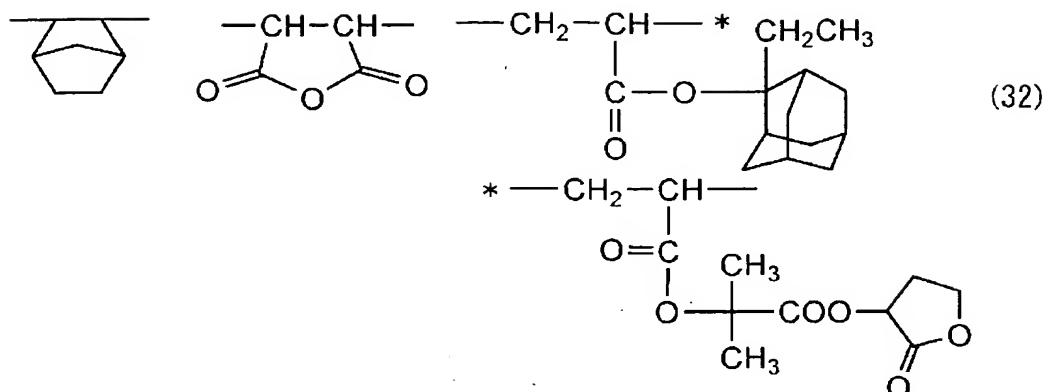
【0259】

【化103】



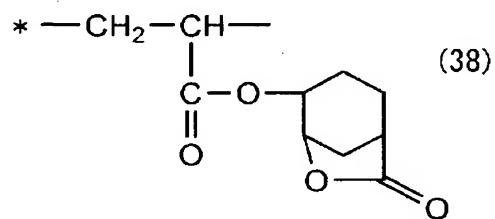
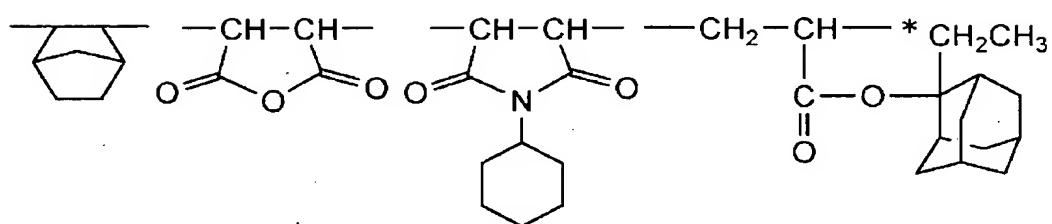
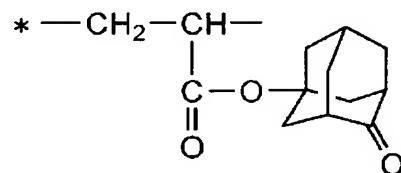
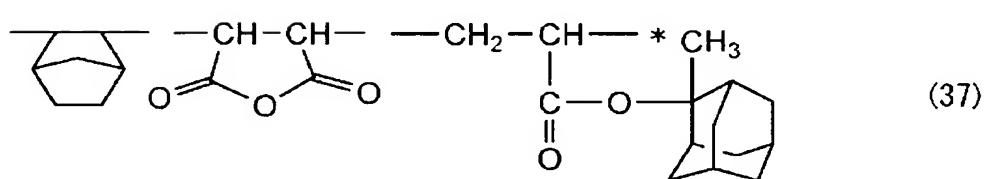
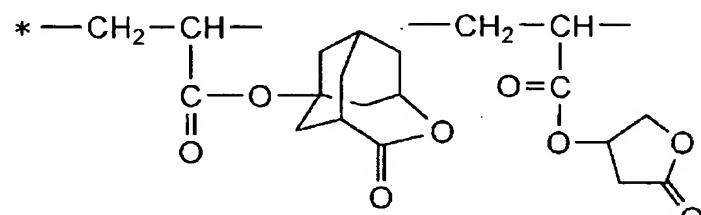
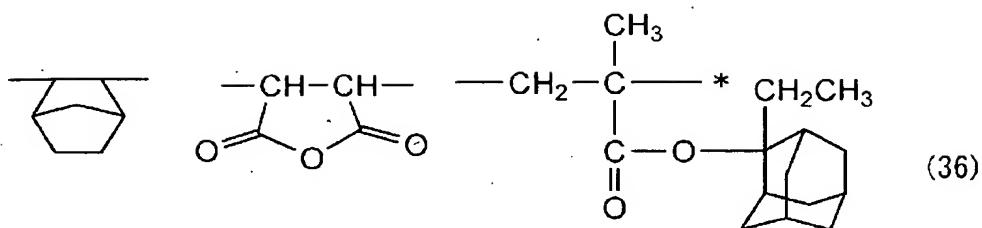
【0260】

【化104】



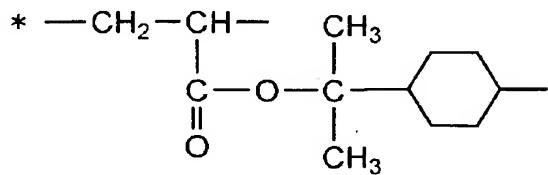
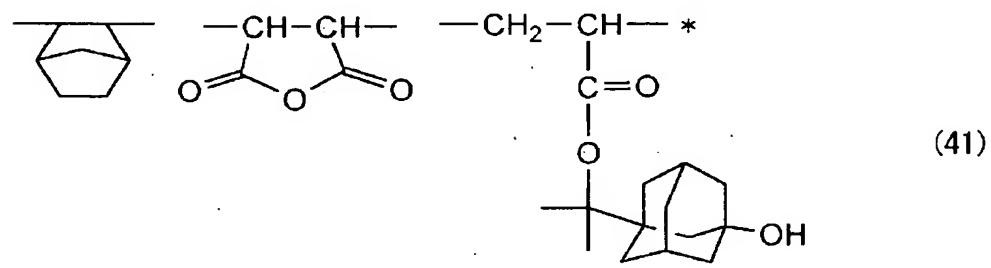
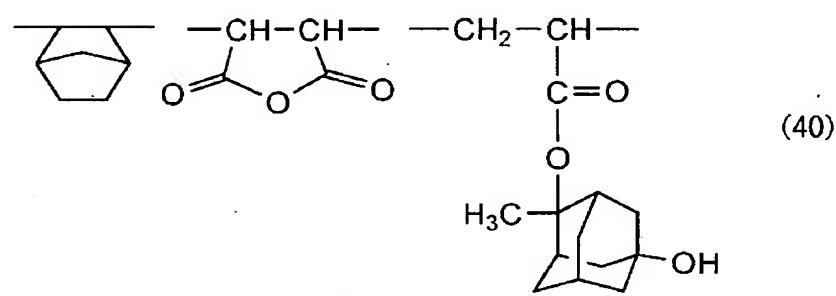
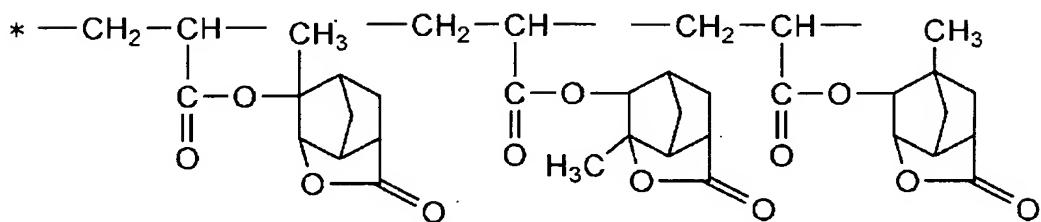
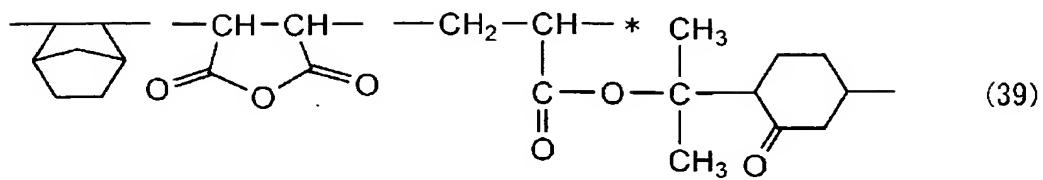
【0261】

【化 105】



【0262】

【化106】



【0263】

合成例(4) 樹脂(42)の合成(ハイブリッド型)

ノルボルネンカルボン酸tブチルエステル、無水マレイン酸、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、ノルボルネンラクトンアクリレートをモル比で2

0/20/35/25で反応容器に仕込み、メチルエチルケトン/テトラヒドロフラン=1/1溶媒に溶解し、固体分60%の溶液を調製した。これを窒素気流下65°Cで加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を3mo1%加え反応を開始させた。12時間加熱した後、反応混合物を5倍量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を再度メチルエチルケトン/テトラヒドロフラン=1/1溶媒に溶解させ5倍量のヘキサン/メチルtBuエーテルに投入し白色粉体を析出させ、濾過取り出した。この作業を再度繰り返し、乾燥、目的物である樹脂(42)を得た。

得られた樹脂(42)のGPCによる分子量分析(RI分析)を試みたところ、ポリスチレン換算で11600(重量平均)、残留モノマーの量は0.4%であった。また、NMRスペクトルより樹脂(1)の組成は本発明のノルボルネン/無水マレイン酸/2-メチル-2-アダマンチルアクリレート/ノルボルネンラクトンアクリレートをモル比で18/23/34/25であった。

【0264】

合成例(4)と同様の方法で以下、樹脂(43)~(66)を合成した。

以下に上記樹脂(43)~(66)の組成比、分子量を示す。

【0265】

【表4】

表4

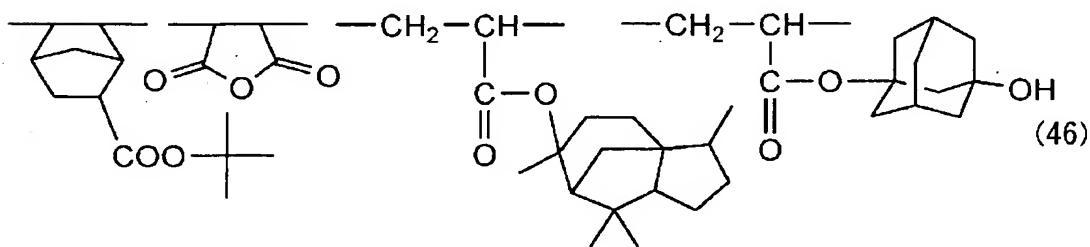
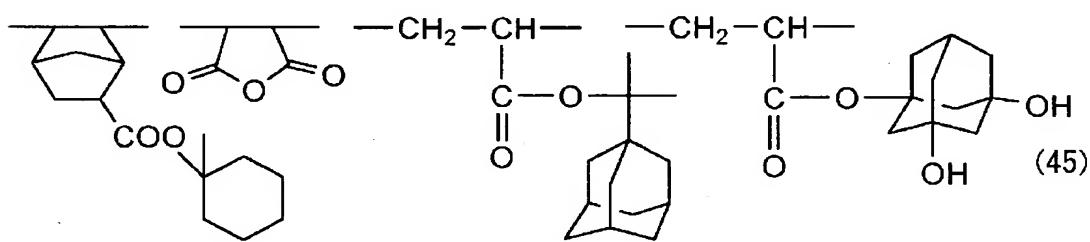
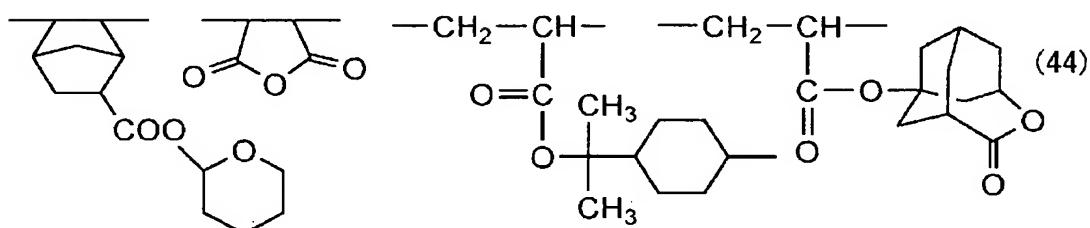
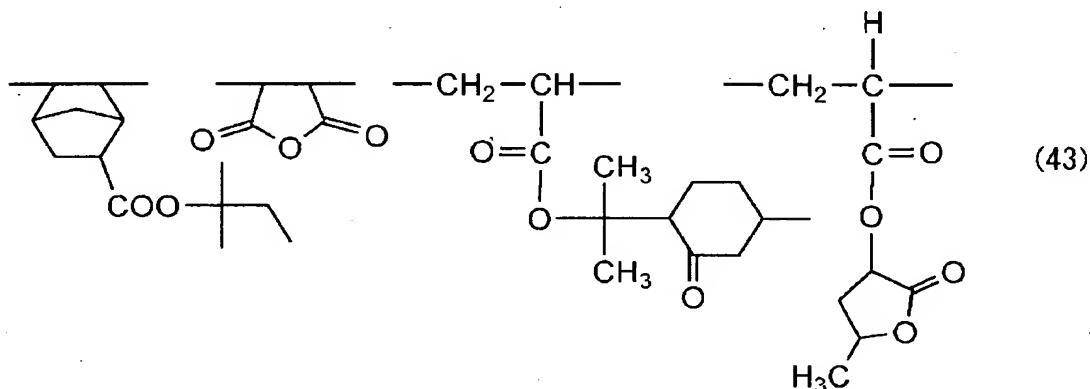
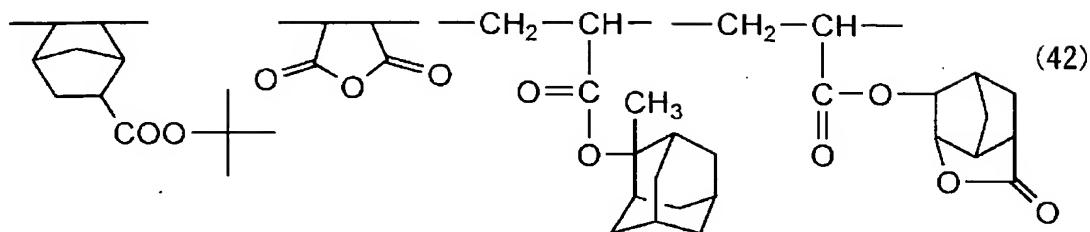
樹脂	脂環オレфин	一般式(III)モノマー (無水物等)	アクリルモノマー	M _w
43	24	29	31/16	12300
44	21	28	32/29	11100
45	22	27	28/23	11300
46	27	31	24/18	10700
47	32	38	20/10	9700
48	31	35	21/13	9200
49	29	35	20/16	8900
50	35	39	23/3	8700
51	28	36	22/14	10600
52	28/8	44	20	9100
53	30/6	42	22	7700
54	46	47/3	4	6300
55	37/6	48	9	6800
56	34/10	51	5	7400
57	41	43	10/6	6700
58	39	42	11/8	8800
59	36	42	10/12	9300
60	39	43	14/4	9800
61	38	42	15/5	9300
62	24	27	25/24	12600
63	19	24	40/17	9500
64	29	32	34/5	10400
65	20	25	26/5/24	13400
66	16	24	32/24/4	12700

【0266】

また、以下に上記樹脂(42)～(66)の構造を示す。

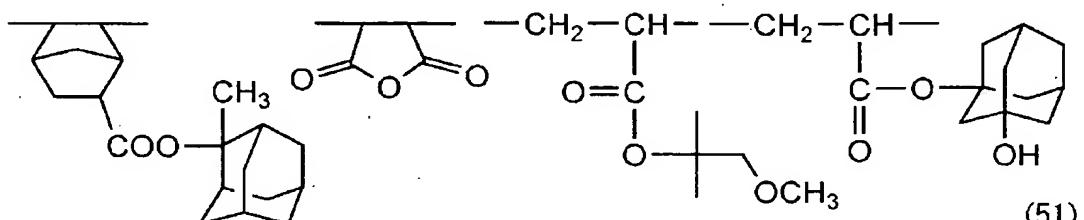
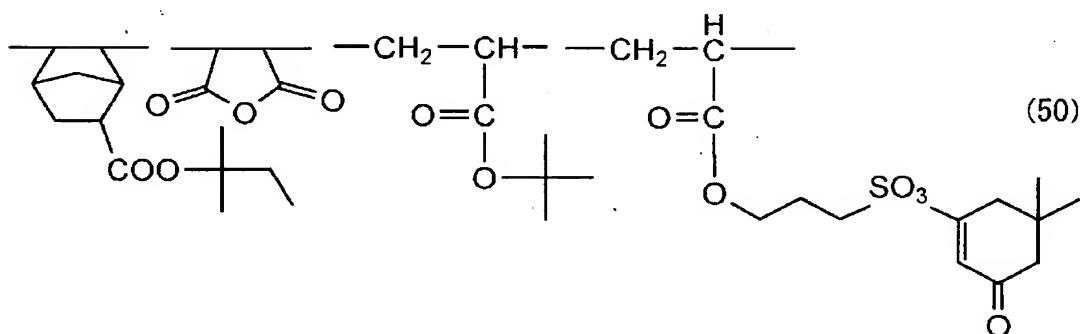
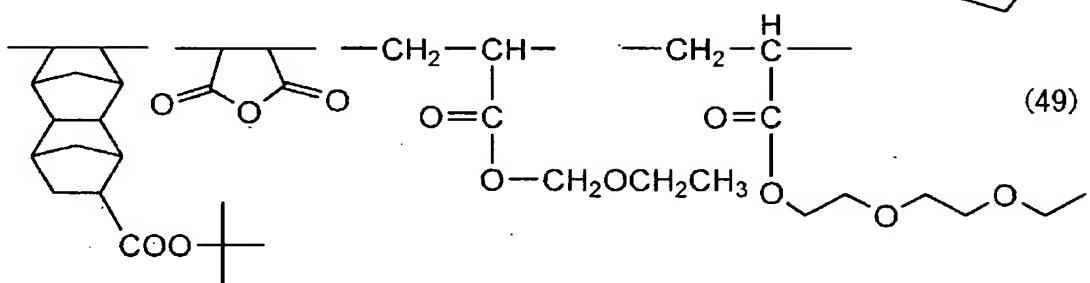
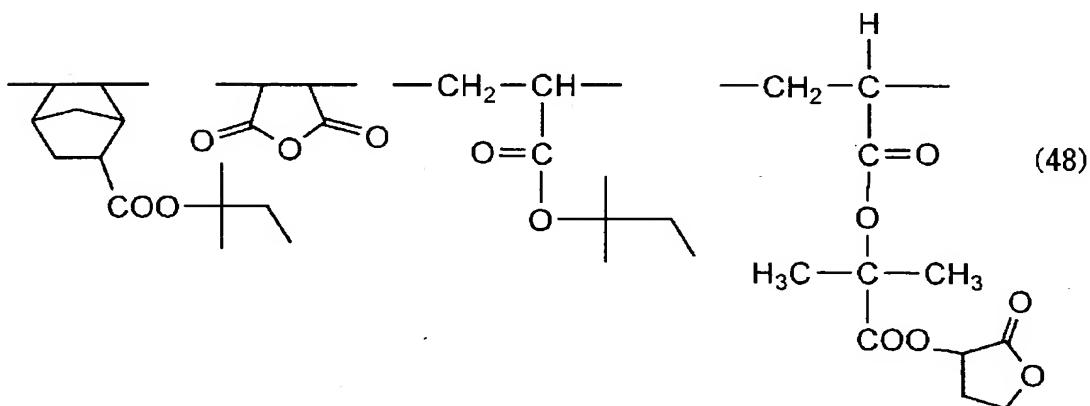
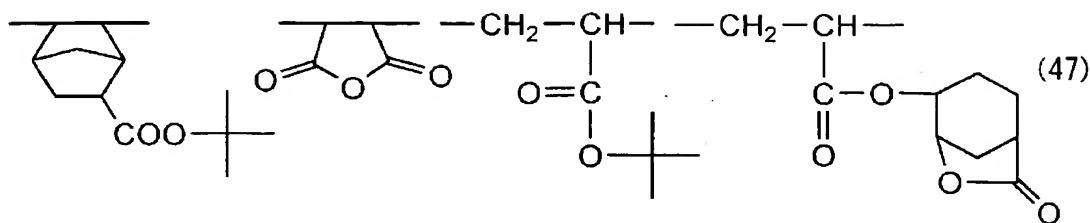
【0267】

【化107】



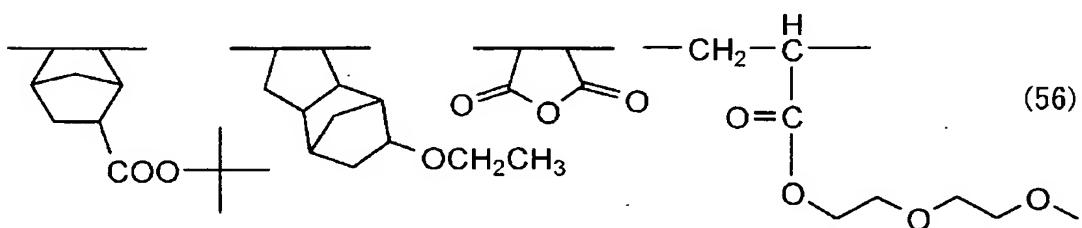
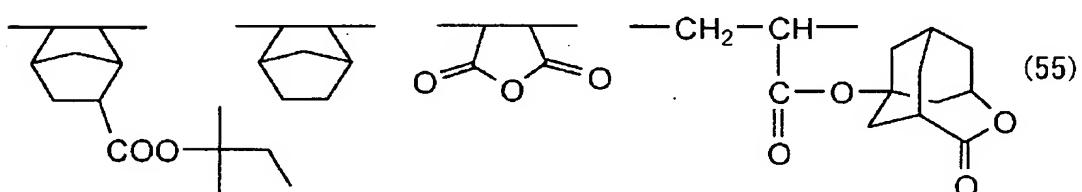
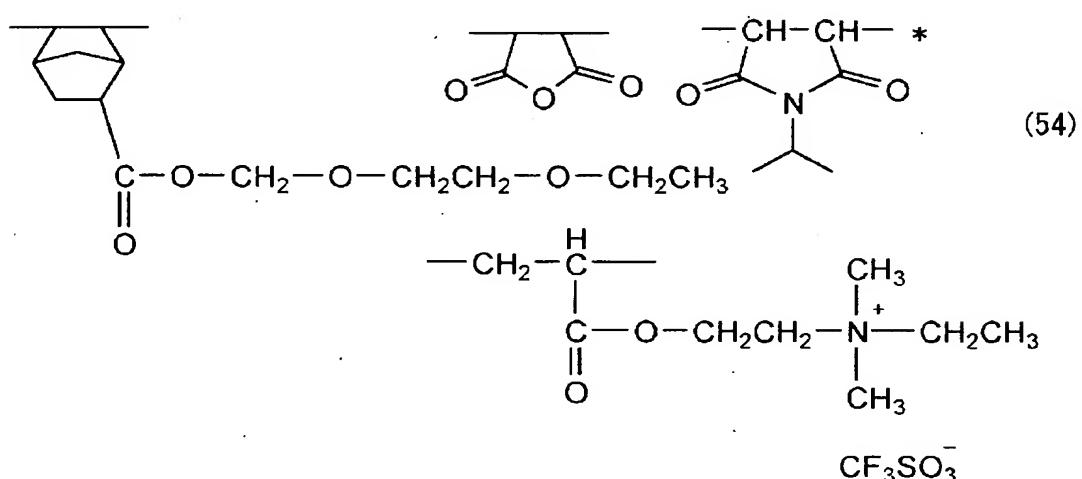
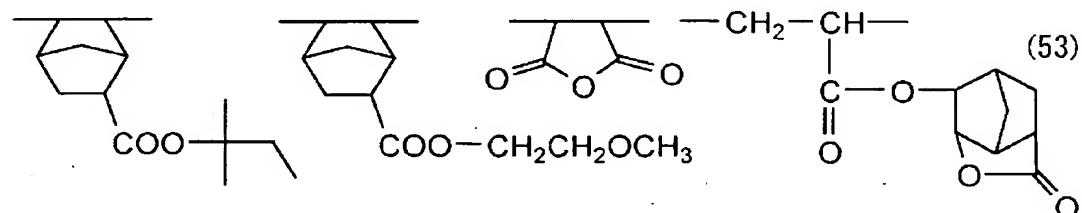
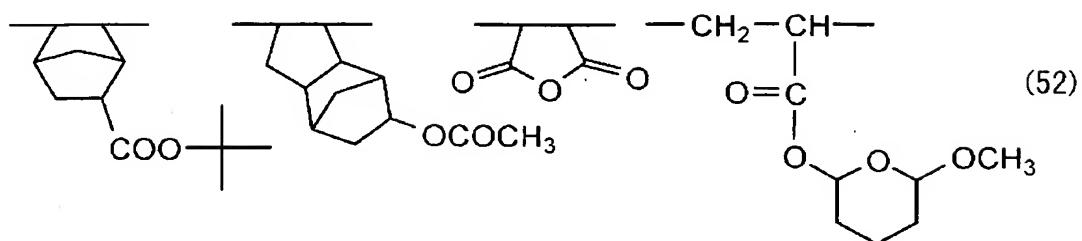
【0268】

【化 108】



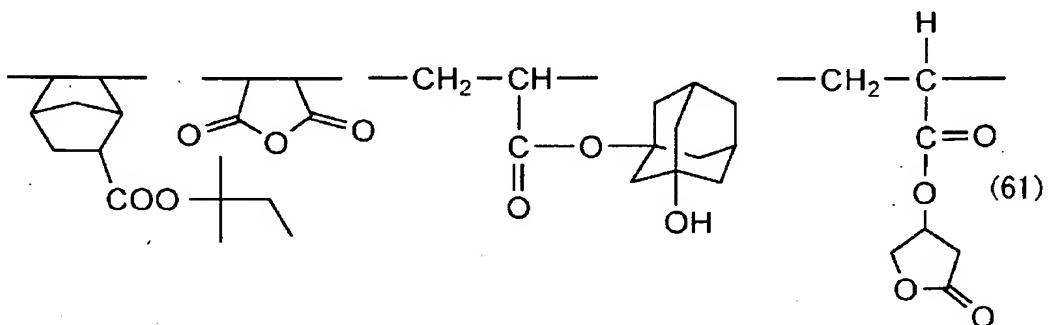
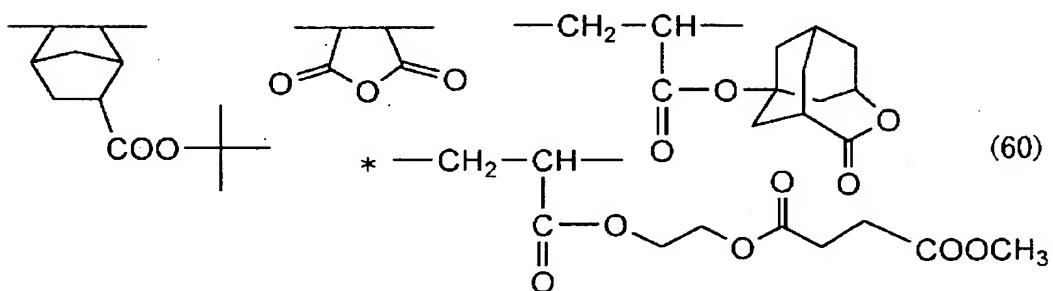
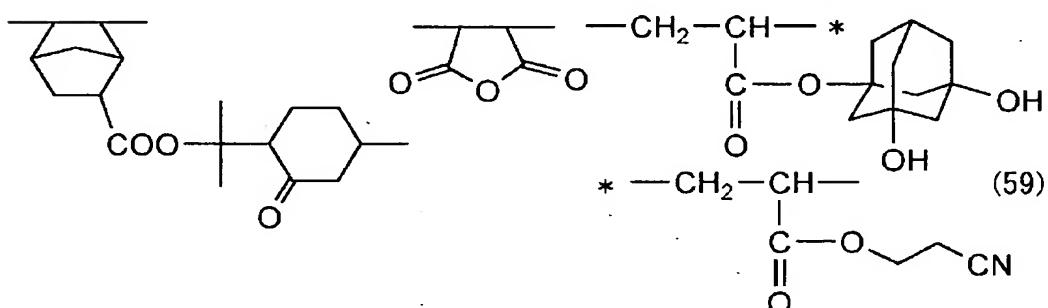
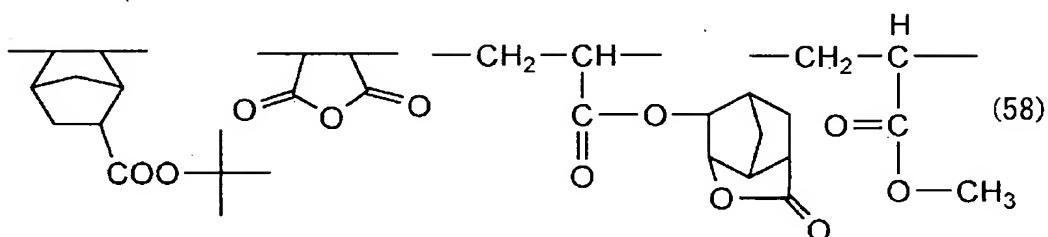
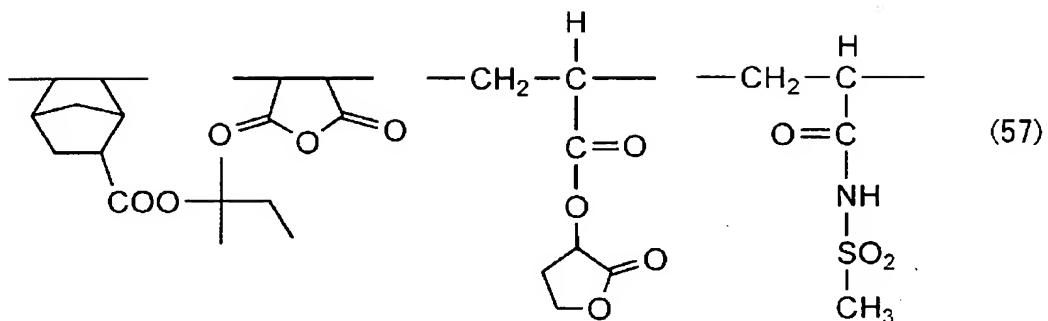
[0269]

【化109】



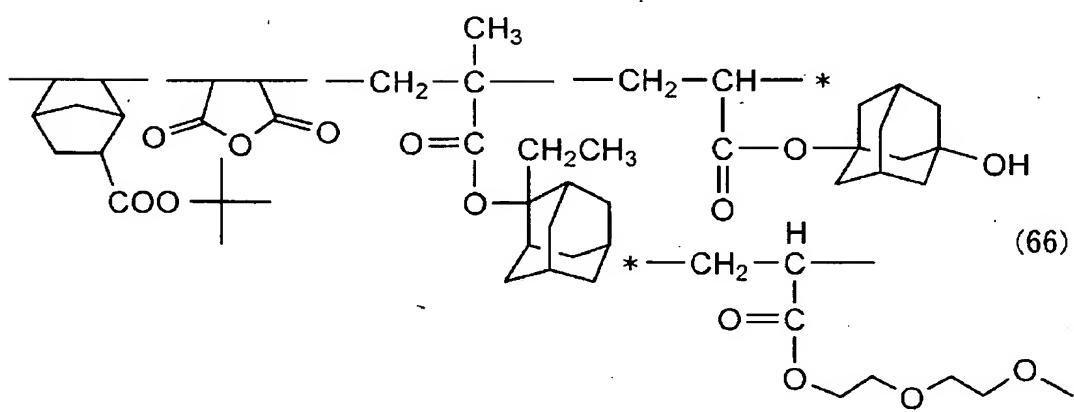
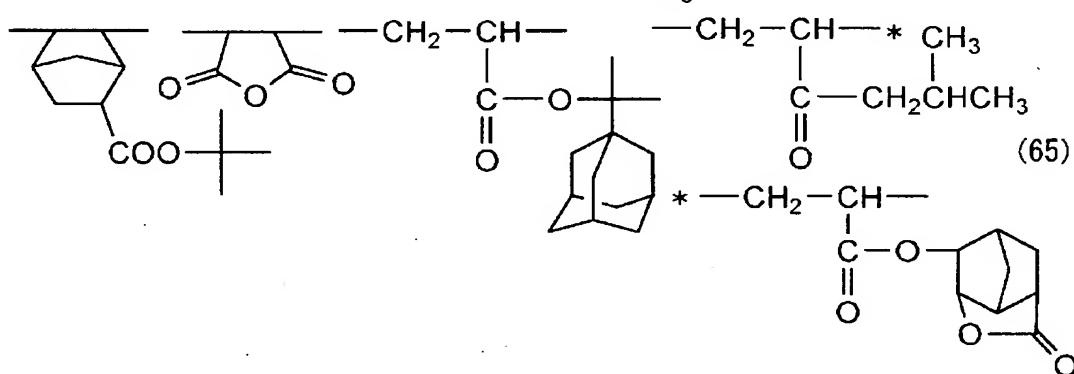
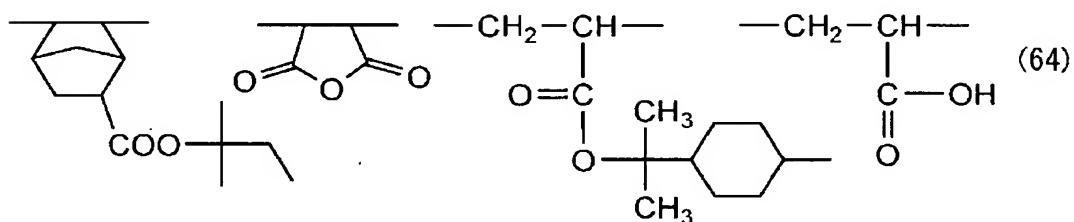
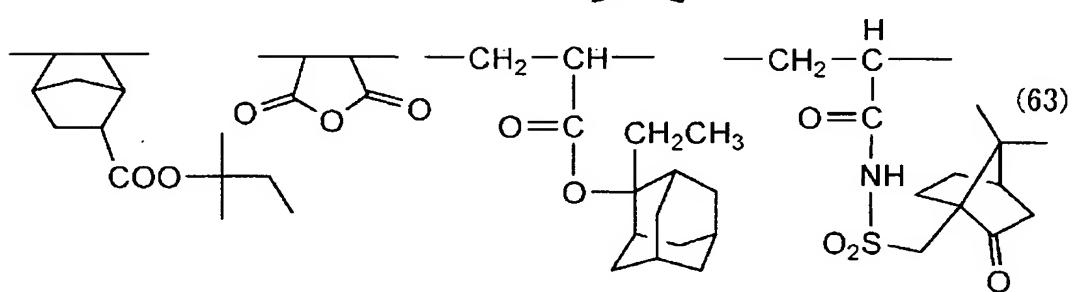
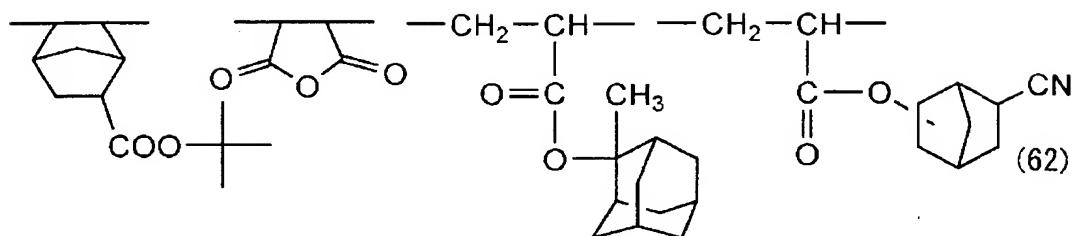
【0270】

【化110】



【0271】

【化111】



【0272】

＜レジスト調整＞

〔実施例1～66及び比較例1～4〕

表5～8に示す素材を溶解させ固形分濃度12重量%の溶液を調整し、これを0.1μmのテフロンフィルターでろ過して感光性組成物を調製した。調製した組成物を下記方法で評価を行い、結果を表9～12に示した。

【0273】

【表5】

表5

実施例	樹脂 (10g)	酸発生剤 (II)(g)	酸発生剤 (III)(g)	その他 (g)	塩基(g)	界面活性剤 (0.03 g)	溶剤 重量比
1	(1)	II-2(0.5)	III-2(0.2)		DBN(0.02)	W-1	A1/B1=95/5
2	(2)	II-1(0.6)	III-1(0.5)		TPI(0.03)	W-1	A1=100
3	(3)	II-11(0.6)	III-11(0.7)		TPSA(0.02)	W-2	A1/B1=90/10
4	(4)	II-15(0.2)	III-15(0.3)	a1(0.1)	HEP(0.01)	W-2	A3/B2=80/20
5	(5)	II-2(0.4)	III-2(0.4)	TPST (0.1)	TPI(0.03)	W-3	A2/B1=90/10
6	(6)	II-12(1)	III-12(0.1)		DIA(0.01)	W-3	A4/B1=90/10
7	(7)	II-17(0.6)	III-17(0.15)		DIA(0.007)	W-4	A1/B1=50/50
8	(8)	II-1(0.4)	III-1(0.4)		DBN(0.02)	W-4	A1/B1=90/10
9	(9)	II-1(0.7)	III-1(0.7)	LCB (1)	TPI(0.03)	W-1	A5/B2=90/10
10	(10)	II-14(0.8)	III-14(0.2)		TPI(0.02)	W-1	A1/B1=95/5
11	(11)	II-14(0.7)	III-14(0.7)		TPI(0.03)	W-2	A1/B1=90/10
12	(12)	II-1(0.5)	III-1(0.3)		TPI(0.03)	W-2	A1/B1=95/5
13	(13)	II-1(0.5)	III-1(0.3)	a5(0.2)	TPI(0.03)	W-3	A1/B1=95/5
14	(14)	II-4(0.5)	III-4(0.3)		DBN(0.02)	W-3	A1/B1=95/5
15	(15)	II-16(0.2)	III-16(0.2)		TPI(0.03)	W-4	A1/B1=80/20
16	(16)	II-1(0.6)	III-1(0.15)		DIA(0.01)	W-4	A1/B1=80/20
17	(17)	II-1(0.1)	III-1(0.7)		TPI(0.03)	W-4	A1/B1=95/5
18	(18)	II-8(0.4)	III-8(0.6)		DCMA (0.01)	W-4	A1/B1=95/5
19	(19)	II-13(0.7)	III-13(0.3)		TPI(0.02)	W-4	A1/B1=95/5
20	(20)	II-8(0.5)	III-8(0.5)		TPI(0.03)	W-4	A1/B1=95/5
21	(21)	II-2(0.5)	III-2(0.2)		DBN(0.02)	W-1	A1/B1=95/5
22	(22)	II-1(0.6)	III-1(0.5)		TPI(0.03)	W-1	A1/B1=80/20
23	(23)	II-11(0.6)	III-11(0.7)		TPSA(0.02)	W-2	A1/B1=90/10
24	(24)	II-15(0.2)	III-15(0.3)	a1(0.1)	HEP(0.01)	W-2	A3/B2=80/20
25	(25)	II-2(0.4)	III-2(0.4)	TPST (0.1)	TPI(0.03)	W-3	A2/B1=90/10

【0274】

【表6】

表6

実施例	樹脂 (10g)	酸発生剤 (II)(g)	酸発生剤 (III)(g)	その他 (g)	塩基(g)	界面活性剤 (0.03 g)	溶剤 重量比
2 6	(26)	II-12(1)	III-12(0.1)		DIA(0.01)	W-3	A4/B1=90/10
2 7	(27)	II-17(0.6)	III-17(0.15)		DIA(0.007)	W-4	A1/B1=50/50
2 8	(28)	II-1(0.4)	III-1(0.4)		DBN(0.02)	W-4	A1/B1=90/10
2 9	(29)	II-1(0.7)	III-1(0.7)	LCB (1)	TPI(0.03)	W-1	A5/B2=90/10
3 0	(30)	II-14(0.8)	III-14(0.2)		TPI(0.02)	W-1	A1/B1=95/5
3 1	(31)	II-14(0.7)	III-14(0.7)		TPI(0.03)	W-2	A1/B1=90/10
3 2	(32)	II-1(0.5)	III-1(0.3)		TPI(0.03)	W-2	A1/B1=95/5
3 3	(33)	II-1(0.5)	III-1(0.3)	a5(0.2)	TPI(0.03)	W-3	A1/B1=95/5
3 4	(34)	II-4(0.5)	III-4(0.3)		DBN(0.02)	W-3	A1/B1=95/5
3 5	(35)	II-16(0.2)	III-16(0.2)		TPI(0.03)	W-4	A1/B1=80/20
3 6	(36)	II-1(0.6)	III-1(0.15)		DIA(0.01)	W-4	A1/B1=80/20
3 7	(37)	II-1(0.1)	III-1(0.7)		TPI(0.03)	W-4	A1/B1=95/5
3 8	(38)	II-8(0.4)	III-8(0.6)		DCMA (0.01)	W-4	A1/B1=95/5
3 9	(39)	II-13(0.7)	III-13(0.3)		TPI(0.02)	W-4	A1/B1=95/5
4 0	(40)	II-8(0.5)	III-8(0.5)		TPI(0.03)	W-4	A1/B1=95/5
4 1	(41)	II-2(0.5)	III-2(0.2)		DBN(0.02)	W-1	A1/B1=95/5
4 2	(42)	II-1(0.6)	III-1(0.5)		TPI(0.03)	W-1	A1/B1=80/20
4 3	(43)	II-11(0.6)	III-11(0.7)		TPSA(0.02)	W-2	A1/B1=90/10
4 4	(44)	II-15(0.2)	III-15(0.3)	a1(0.1)	HEP(0.01)	W-2	A3/B2=80/20
4 5	(45)	II-2(0.4)	III-2(0.4)	TPST (0.1)	TPI(0.03)	W-3	A2/B1=90/10
4 6	(46)	II-12(1)	III-12(0.1)		DIA(0.01)	W-3	A4/B1=90/10
4 7	(47)	II-17(0.6)	III-17(0.15)		DIA(0.007)	W-4	A1/B1=50/50
4 8	(48)	II-1(0.4)	III-1(0.4)		DBN(0.02)	W-4	A1/B1=90/10
4 9	(49)	II-1(0.7)	III-1(0.7)	LCB (1)	TPI(0.03)	W-1	A5/B2=90/10
5 0	(50)	II-14(0.8)	III-14(0.2)		TPI(0.02)	W-1	A1/B1=95/5

【0275】

【表7】

表7

実施例	樹脂 (10g)	酸発生剤 (II)(g)	酸発生剤 (III)(g)	その他 (g)	塩基(g)	界面活性剤 (0.03 g)	溶剤 重量比
5 1	(51)	II-14(0.7)	III-14(0.7)		TPI(0.03)	W-2	A1/B1=90/10
5 2	(52)	II-1(0.5)	III-1(0.3)		TPI(0.03)	W-2	A1/B1=95/5
5 3	(53)	II-1(0.5)	III-1(0.3)	a5(0.2)	TPI(0.03)	W-3	A1/B1=95/5
5 4	(54)	II-4(0.5)	III-4(0.3)		DBN(0.02)	W-3	A1/B1=95/5
5 5	(55)	II-16(0.2)	III-16(0.2)		TPI(0.03)	W-4	A1/B1=80/20
5 6	(56)	II-1(0.6)	III-1(0.15)		DIA(0.01)	W-4	A1/B1=80/20
5 7	(57)	II-1(0.1)	III-1(0.7)		TPI(0.03)	W-4	A1/B1=95/5
5 8	(58)	II-8(0.4)	III-8(0.6)		DCMA (0.01)	W-4	A1/B1=95/5
5 9	(59)	II-13(0.7)	III-13(0.3)		TPI(0.02)	W-4	A1/B1=95/5
6 0	(60)	II-8(0.5)	III-8(0.5)		TPI(0.03)	W-4	A1/B1=95/5
6 1	(61)	II-2(0.5)	III-2(0.2)		DBN(0.02)	W-1	A1/B1=95/5
6 2	(62)	II-1(0.6)	III-1(0.5)		TPI(0.03)	W-1	A1/B1=80/20
6 3	(63)	II-11(0.6)	III-11(0.7)		TPSA(0.02)	W-2	A1/B1=90/10
6 4	(64)	II-15(0.2)	III-15(0.3)	a1(0.1)	HEP(0.01)	W-2	A3/B2=80/20
6 5	(65)	II-2(0.4)	III-2(0.4)	TPST (0.1)	TPI(0.03)	W-3	A2/B1=90/10
6 6	(66)	II-12(1)	III-12(0.1)		DIA(0.01)	W-3	A4/B1=90/10
6 7	(1)	II-1(1)	III-15(0.2)		DBN(0.02)	W-1	A1=100
6 8	(3)	II-8(0.3)	III-19(0.3)		TPI(0.03)	W-1	A1=100
6 9	(4)	II-10(0.6)	III-23(0.4)		TPSA(0.02)	W-2	A1/B1=80/20
7 0	(6)	II-9(0.2)	III-25(0.2)	a1(0.1)	HEP(0.01)	W-2	A1/B1=80/20
7 1	(7)	II-19(0.2)	III-15(0.1)	TPST (0.1)	TPI(0.03)	W-3	A1/B2=80/20
7 2	(11)	II-11(0.1)	III-46(0.3)		DIA(0.01)	W-3	A1/B2=80/20
7 3	(13)	II-14(0.3)	III-40(0.3)		DIA(0.007)	W-4	A3/B2=80/20
7 4	(14)	II-16(0.7)	III-38(0.3)		DBN(0.02)	W-4	A2/B2=90/10
7 5	(15)	II-17(0.2)	III-33(0.5)	LCB (1)	TPI(0.03)	W-1	A1/A4=95/5

【0276】

【表8】

表8

実施例	樹脂 (10g)	酸発生剤 (II)(g)	酸発生剤 (III)(g)	その他 (g)	塩基(g)	界面活性剤 (0.03 g)	溶剤 重量比
7 6	(26)	II-20(0.3)	III-32(0.5)		TPI(0.02)	W-1	A1=100
7 7	(31)	II-10(0.2)	III-23(0.3)		TPI(0.03)	W-2	A1/B1=80/20
7 8	(35)	II-9(0.15)	III-42(0.3)		TPI(0.03)	W-2	A1/B1=80/20
7 9	(42)	II-8(0.2)	III-60(0.2)	a5(0.2)	TPI(0.03)	W-3	A1=100
8 0	(3)	II-11(0.3)	III-40(0.3)		DBN(0.02)	W-3	A1/A4=95/5
比較例							
1	(1)	II-2(0.5)			DBN(0.02)	W-1	A1/B1=95/5
2	(1)		III-2(0.2)		DBN(0.02)	W-1	A1/B1=95/5
3	(1)	II-2(0.5)	III-2(0.2)		DBN(0.02)		A1/B1=95/5
4	(1)	II-2(0.5)	III-2(0.2)			W-1	A1=100

【0277】

表5～8における略号は以下のとおりである。

L C B ; リトコール酸t-ブチル

T P S T ; トリフェニルスルフォニウムパーフロロブタンスルホネート

D B N ; 1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン

T P I ; 2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール

T P S A ; トリフェニルスルホニウムアセテート

H E P ; N-ヒドロキシエチルピペリジン

D I A ; 2, 6-ジイソプロピルアニリン

D C M A ; ジシクロヘキシルメチルアミン

【0278】

界面活性剤についての略号は以下のとおりである。

W-1 ; メガファックF176 (大日本インキ(株) 製) (フッ素系)

W-2 ; メガファックR08 (大日本インキ(株) 製)

(フッ素及びシリコン系)

W-3 ; ポリシロキサンポリマーKP-341 (信越化学工業(株) 製)

(シリコン系)

W-4; トロイゾルS-366 (トロイケミカル(株) 製)

【0279】

溶剤についての略号は以下のとおりである。また、表5~7における溶剤複数使用時の比は重量比である。

A1; プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

A2; 2-ヘプタノン

A3; エチルエトキシプロピオネート

A4; タープチロラクトン

A5; シクロヘキサン

A6; 酢酸ブチル

B1; プロピレングリコールメチルエーテル

B2; 乳酸エチル

【0280】

<画像評価法>

(1) D.O.F (デフォーカスラチチュード) 評価

スピンドルにてヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上にブリューワーサイエンス社製反射防止膜ARC25を600オングストローム均一に塗布し、100°Cで90秒間ホットプレート上で乾燥した後、190°Cで240秒間加熱乾燥を行った。その後、各感光性組成物をスピンドルにて塗布し130°Cで90秒乾燥を行い0.40 μmのレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、マスクを通してArFエキシマレーザーステッパー (ISI社製NA=0.6 (σ=0.75、2/3輪帶照明)) で露光し、露光後直ぐに130°Cで90秒間ホットプレート上で加熱した。さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23°Cで60秒間現像し、30秒間純水にてリノスした後、乾燥し、レジストラインパターンを得た。0.13 μmのラインアンドスペース(1/1)を再現する露光量における0.13 μmのデフォーカスラチチュードを観察した。

【0281】

(2) サイドローブマージン評価

スピンドルにてヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上にブリューワーサイエンス社製反射防止膜ARC25を6.00オングストローム均一に塗布し、100°Cで90秒間ホットプレート上で乾燥した後、190°Cで240秒間加熱乾燥を行った。その後、各感光性組成物をスピンドルにて塗布し130°Cで90秒乾燥を行い0.40μmのレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、透過率6%のハーフトーン位相シフトマスクを用いてArFエキシマレーザーステッパー(INSI社製 NA=0.6)で露光し、露光後直ぐに130°Cで90秒間ホットプレート上で加熱した。さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23°Cで60秒間現像し、30秒間純水にてリノンスした後、乾燥し、コンタクトホールパターンを得た。

Duty比1:2のマスクサイズ0.20μmの寸法が0.18μmのコンタクトホールを開口する露光量を最適露光量E_{op}とし、最適露光量よりオーバー露光した際にサイドローブが発生する露光量E_sとの関係を以下の式で算出し、サイドローブマージンとした。値が大きいほどサイドローブ耐性が高いことを示す。

$$\text{サイドローブマージン} (\%) = [(E_s - E_{op}) / E_{op}] \times 100$$

【0282】

(3) パーティクル評価

調製した感光性組成物を4°Cで1週間放置した後、リオン社製パーティクルカウンターにてその溶液中に存在する粒径0.2μm以上のパーティクル数をカウントした。

【0283】

【表9】

表9

実施例	D OF (μ m)	サイドロープ マージン (%)	パーティクル
1	0.6	23	<5
2	0.6	25	10
3	0.7	27	<5
4	0.8	34	<5
5	0.7	29	<5
6	0.8	30	<5
7	0.7	28	<5
8	0.8	32	<5
9	0.7	27	<5
10	0.7	26	<5
11	0.7	25	<5
12	0.8	32	<5
13	0.7	23	<5
14	0.8	33	<5
15	0.8	29	<5
16	0.8	35	<5
17	0.9	34	<5
18	0.7	34	<5
19	0.8	35	<5
20	0.8	38	<5
21	0.8	39	<5
22	0.8	40	<5
23	0.8	40	<5
24	0.9	45	<5
25	0.9	44	<5

【0284】

【表10】

表10

実施例	DOF (μm)	サイドロープ マージン (%)	パーティクル
26	0.8	38	<5
27	0.8	41	<5
28	0.7	37	<5
29	0.8	38	<5
30	0.7	37	<5
31	0.8	37	<5
32	0.8	38	<5
33	0.9	41	<5
34	0.9	40	<5
35	0.8	37	<5
36	0.7	36	<5
37	0.8	37	<5
38	0.7	35	<5
39	0.8	36	<5
40	0.7	35	<5
41	0.7	35	<5
42	0.8	38	<5
43	0.8	37	<5
44	0.9	45	<5
45	0.9	46	<5
46	0.9	46	<5
47	0.8	39	<5
48	0.8	40	<5
49	0.8	41	<5
50	0.8	39	<5

【0285】

【表11】

表11

実施例	DOF (μm)	サイドローブ マージン (%)	パーティクル
51	0.8	38	<5
52	0.8	37	<5
53	0.8	38	<5
54	0.8	37	<5
55	0.8	38	<5
56	0.8	39	<5
57	0.7	39	<5
58	0.7	38	<5
59	0.7	38	<5
60	0.7	38	<5
61	0.7	39	<5
62	0.7	41	<5
63	0.7	40	<5
64	0.9	45	<5
65	0.9	48	<5
66	0.6	41	<5
67	0.8	36	<5
68	0.9	35	<5
69	0.8	40	<5
70	0.9	38	<5
71	0.8	39	<5
72	0.9	37	<5
73	0.8	41	<5
74	0.9	35	<5
75	0.8	36	<5

【0286】

【表12】

表12

実施例	DOF (μ m)	サイドロープ マージン (%)	パーティクル
76	0.8	35	<5
77	0.9	36	<5
78	0.8	37	<5
79	0.9	38	<5
80	0.8	37	<5
比較例			
1	0.5	18	<5
2	0.4	15	<5
3	0.5	20	98
4	0.2	8	<5

【0287】

表9～12に示される結果より以下のことが明らかである。

実施例1～80の組成物は、デフォーカスラチチュードが広く、サイドロープ耐性に優れ、パーティクルも発生し難い。

一方、比較例1～4の組成物の場合は、デフォーカスラチチュード、サイドロープ耐性、パーティクルの発生において、実施例の組成物と比較して劣る。

【0288】

【発明の効果】

本発明に係わるポジ型感光性組成物は、輪帯照明を用いた際にデフォーカスラチチュードが広く、ハーフトーン位相シフトマスクを用いてパターン形成した際にサイドロープが発生し難く、且つ経時保存時にパーティクルが発生し難い。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 輪帯照明を用いた際にデフォーカスラチチュードが広く、ハーフトーン位相シフトマスクを用いてパターン形成した際にサイドローブが発生し難いポジ型感光性組成物、また、加えて経時保存時にパーティクルが発生し難いポジ型感光性組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する酸発生剤、
(B) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂、
(C) 塩基性化合物、及び
(D) フッ素及び／又はシリコン系界面活性剤

を含有し、且つ (A) 酸発生剤が、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物を少なくとも1種及び芳香環を有さないスルホニウム塩を少なくとも1種含有する混合物であることを特徴とするポジ型感光性組成物。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フィルム株式会社